ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

14. BAND, HEFT 5
MIT 33 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Ehrenberg, Synthese von β-$CaSiO_3$ (Wollastonit) durch Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen. (Eingegangen am 30. 9. 31.)

Eduard Hertel, Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Bildung von Chlorwasserstoff bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors. (Eingegangen am 29. 9. 31.)

J. H. de Boer, Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten und ihre Temperaturabhängigkeit. (Eingegangen am 29. 9. 31.)

E. Cremer und *M. Polanyi*, Abschätzung von Molekülgitterabständen aus Resonanzkräften. (Eingegangen am 6. 9. 31.)

H. Conrad-Billroth, Optische Untersuchungen des Perylens und seiner Derivate. III. Das ultraviolette Absorptionsspektrum. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 31.)

K. Weber, Über die enge Beziehung der Fluoreszenzauslöschung zur Hemmung photochemischer Reaktionen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 31.)

W. Bodenheimer, Bemerkung zu der Arbeit von O. Hassel und G. Næshagen: „Die elektrischen Momente des Hydrobenzoins und Iso-Hydrobenzoins.“ (Eingegangen am 10. 10. 31.)

Kurt Hess und *Carl Trogus*, Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose. (Mit 34 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 9. 31.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung 3. Umschlagseite.

Über die Dipolmomente homologer Alkohole, Ester und Ketone.

Von

K. L. Wolf und W. J. Gross.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 31.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Messungen von Dipolmomenten homologer Alkohole, Ketone und Ester mitgeteilt. Die Messungen, die ergaben, dass die Grösse der Dipolmomente in den homologen Reihen mit der Kohlenstoffzahl alterniert, werden im Zusammenhang mit anderen alternierenden Eigenschaften kurz diskutiert.

Schliesslich wird eine spezielle Ausführung einer auf dem Schwebungsverfahren beruhenden Apparatur zur Dielektrizitätskonstantenmessung beschrieben, die in mancher Hinsicht besondere Vorteile bietet.

I. Die Grösse der Dipolmomente organischer Moleküle wird im wesentlichen durch die Teilmomente gewisser Gruppen bestimmt, also etwa der *CO*-Gruppe in den Ketonen oder der *OH*-Gruppe in den Alkoholen. Speziell bei gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer polaren Gruppe, also um bei obigem Beispiel zu bleiben, etwa den einwertigen Alkoholen und Ketonen, äussern sich Struktur und Grösse des Kohlenwasserstoffrestes, wenn man von den beiden ersten Gliedern der homologen Reihe absieht, meist kaum wahrnehmbar[1]). Es liegen aber bei einigen homologen Reihen Anzeichen dafür vor, dass die Grösse des Moments bei Zunahme der Kohlenstoffzahl in einer Kohlenwasserstoffkette alterniert [Alkohole, Ester, Ketone, Halogenide usw.[2])]. Da eine eindeutige Aussage darüber, ob solche alternierende Effekte tatsächlich bestehen, auf Grund der bisher vorliegenden Momentmessungen nicht möglich ist, erschien es von Interesse, für einige homologe Reihen Momentmessungen unter denselben Bedingungen mit möglichster Genauigkeit auszuführen. Die im folgenden

[1]) Bei den aliphatischen Äthern, bei denen das Moment mit wachsender Kettenlänge abnimmt, liegen Verhältnisse besonderer Art vor (Möglichkeit einer Momentverkleinerung durch Valenzwinkelspreizung am Sauerstoff). [2]) Zusammenstellung und Diskussion der diesbezüglichen Beobachtungen siehe Artikel von K. L. Wolf und O. Fuchs in dem von K. Freudenberg herausgegebenen Hand- und Hilfsbuch der Stereochemie. Wien 1930/1931.

mitgeteilten Messungen an homologen Alkoholen, Ketonen und Estern sind unter diesem Gesichtspunkt in Angriff genommen worden. Dabei wurde besonderes Gewicht auf die Messung der homologen Ester gelegt, da sich bei diesen eine Reihe weiterer interessanter Gesichtspunkte dadurch ergibt, dass bei diesen eine Änderung der stabilen Lage der Molekülteile aus räumlichen Gründen erfolgen könnte [aus der in den Säuren stabilen Lage[1]) der Fig. 1a im Sinne einer Änderung nach Fig. 1b].

Fig. 1.

Eine solche wäre z. B. bei den Tertiärbutylestern oder Estern mit räumlich ausgedehnten Kohlenwasserstoffringen möglich, bei denen aus dem gleichen Grunde das Einsetzen einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei den Estern mit normaler Kette erwartet werden könnte. Die Voraussetzung für Messungen an Estern dieser Art, über die in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit von H. L. Donle berichtet wird, bildet aber die genaue Kenntnis der Dipolmomente der homologen Ester mit unverzweigter Kette, so dass auf deren Bestimmung eben aus diesem Grunde besonderer Wert gelegt wurde.

II. Die Messungen wurden bei 22° C nach der Methode der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation in verdünnten Lösungen (Lösungsmittel: Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff) ausgeführt, indem für eine Reihe von Lösungen (Molenbruch c_1 des gelösten Stoffes von etwa 0·02 bis etwa 0·15 variiert) die Dielektrizitätskonstante ε, die Dichte ϱ und der Brechungsexponent n bestimmt wurden. Die für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums gemessenen Brechungsindices wurden mit Hilfe von Dispersionspapier[2]) auf unendlich grosse Wellenlängen extrapoliert.

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 3, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. 30, 397. 1929. L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 8, 27. 1930. — Aus dem gleichen Grunde wurden bei einigen Estern (essigsaures Propyl, propionsaures Methyl) die Lösungsmittel variiert. [2]) Dispersionspapier von Schleicher & Schüll, in dem mit Hilfe der bekannten Dispersionsformel der Kohlensäure (siehe O. Fuchs, Z. Physik 46, 519. 1928) auf unendliche Wellenlänge extrapoliert wird.

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ε wurde eine [im Anschluss an eine bereits früher beschriebene[1])] verbesserte Apparatur[2]) zusammengestellt. Die Messgenauigkeit beträgt $1\,^0/_{00}$ in $\varepsilon - 1$ bei einer Temperaturkonstanz des Thermostaten, in dem sich der Flüssigkeitskondensator befindet, von 0·03° C. Die Brechungsexponenten n wurden mit einem Refraktometer nach PULFRICH (Genauigkeit für $n_\infty = 0{\cdot}2\,^0/_{00}$), die Dichten ϱ mit einem geeigneten Dilatometer (Messgenauigkeit $0{\cdot}2\,^0/_{00}$) gemessen.

Die Dipolmomente wurden auf Grund der Messungen aus dem Wert von $({}_0P_1' + P''_{UR_1})$ unter Berücksichtigung von P''_{UR_1} (siehe weiter unten) erhalten. Dieser wird durch Extrapolation der nach Gleichung

$$P_1' + P''_{UR_1} = \frac{(P_{12} - R_{\infty_{12}}) - c_2\,(P_2 - R_{\infty_2})}{c_1}$$

bestimmten $(P_1' + P''_{UR_1})$-Werte auf unendliche Verdünnung erhalten. Dabei bedeuten: c_1 den Molenbruch des gelösten Stoffes, c_2 den des Lösungsmittels, P die Molekularpolarisation, $R_\infty = P''_{El}$ die Molekularrefraktion bei unendlicher Wellenlänge, also die Elektronenverschiebungspolarisation. Der Index 1 bezieht sich auf den gelösten Stoff, der Index 2 auf das Lösungsmittel, der Index 12 auf die Lösung. Der Index 0 (links unten) bedeutet Extrapolation auf $c_1 = 0$, der Index UR Ultrarotanteil.

Die Berechnung der Dipolmomente selbst erfolgt dann nach der DEBYEschen Formel

$$\mu = 0{\cdot}01273\,\sqrt{T}\cdot\sqrt{{}_0P_1'}\cdot 10^{-18}\ \text{E.S.E.}$$

Dazu ist die Kenntnis des Ultrarotgliedes der Molekularpolarisation P''_{UR_1} Voraussetzung. Dieses wird, da exakte Angaben nicht möglich sind, gleich 15% von P''_{El_1} gesetzt[3]). Neben diesen mit μ bezeichneten Momenten sind in den Tabellen auch die Momente μ' angegeben, die erhalten werden, wenn man das Ultrarotglied gleich Null setzt[4]).

---

[1]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. **3**, 128. 1929. [2]) Siehe Anhang. [3]) Näheres über die Grösse des Ultrarotgliedes siehe in dem früher erwähnten Artikel von K. L. WOLF und O. FUCHS. [4]) Die angegebenen Fehlergrenzen sind durch die ε-Messung bedingt. Die durch die Unsicherheit des Ultrarotgliedes bedingten Fehler sind darin nicht enthalten, wie die angegebenen μ- und μ'-Werte zeigen.

III. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen[1]) zusammengestellt:

1. Für die Alkohole,
2. für die Ketone und
3. für die Ester.

Tabelle 1. Lösungsmittel.

	ε	n_∞	ϱ	P_2	P''_{El_2}
Benzol	2·280	1·4745	0·87640	26·63	25·051
Heptan	1·953	1·3886	0·71310	33·88	33·105
Tetrachlorkohlenstoff	2·242	1·4456	1·59120	28·24	25·706

Tabelle 2. Methanol[2]).

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·01867	2·357	1·4739	0·87551	27·453	24·773	70·49	10·123	60·36
2	0·02727	2·395	1·4732	0·87528	27·841	24·621	70·91	9·28	61·63
3	0·04827	2·500	1·4717	0·87425	28·917	24·273	73·94	8·93	65·01
4	0·06749	2·605	1·4708	0·87338	29·898	23·976	75·00	9·13	65·88

$_0P'_1 + P''_{UR_1} = 59{\cdot}0 \pm 1$ $\qquad \mu' = 1{\cdot}67_9$

$P''_{UR_1} = 1$

$_0P'_1 = 58{\cdot}0 \pm 1$ $\qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}66_4 \pm 0{\cdot}02}$

Tabelle 3. Äthanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·02252	2·374	1·4733	0·87487	27·765	24·803	76·74	14·03	62·71
2	0·02699	2·390	1·4729	0·87484	27·940	24·753	76·73	13·68	63·04
3	0·03647	2·440	1·4723	0·87387	28·538	24·650	78·84	14·04	64·80
4	0·06185	2·561	1·4697	0·87212	29·853	24·321	78·70	13·24	65·45

$_0P'_1 + P''_{UR_1} = 63{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ $\qquad \mu' = 1{\cdot}73_5$

$P''_{UR_1} = 2$

$_0P'_1 = 61{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ $\qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}70_7 \pm 0{\cdot}02}$

---

[1]) Wo in den Tabellen kein Lösungsmittel angegeben ist, wurde Benzol verwandt. [2]) Die Dipolmomente sind in den Tabellen durchweg in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit angegeben.

Tabelle 4. Propanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02803	2·392	1·4722	0·87415	28·116	25·039	79·08	17·89	61·20
2	0·03010	2·399	1·4720	0·87394	28·207	24·834	78·90	17·84	61·06
3	0·04529	2·470	1·4708	0·87299	29·098	24·720	81·05	17·75	63·30
4	0·05598	2·519	1·4697	0·87214	29·696	24·632	81·34	17·56	63·78
5	0·06953	2·581	1·4683	0·87120	30·423	24·519	81·13	17·40	63·73

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 60·0 \pm 1·5$ $\mu' = 1·69_3$

$P''_{UR_1} = 2·5$

${}_0P'_1 = 57·5 \pm 1·5$ $\boldsymbol{\mu = 1·65_7 \pm 0·02}$

Tabelle 5. Butanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02517	2·377	1·4726	0·87412	28·056	24·996	83·15	22·84	60·31
2	0·03326	2·413	1·4718	0·87350	28·555	24·968	84·41	22·55	61·86
3	0·04343	2·458	1·4709	0·87256	29·120	24·941	83·88	22·52	61·36
4	0·05347	2·499	1·4698	0·87196	29·740	24·896	84·74	22·16	62·58

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 61·0 \pm 1·5$ $\mu' = 1·70_7$

$P''_{UR_1} = 3·3$

${}_0P'_1 = 57·7 \pm 1·5$ $\boldsymbol{\mu = 1·66_0 \pm 0·02}$

Tabelle 6. Aceton.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01211	2·410	1·4735	0·87554	28·406	24·952	172·20	16·84	155·36
2	0·02274	2·524	1·4726	0·87486	29·879	24·863	169·55	16·75	152·80
3	0·02985	2·606	1·4720	0·87434	30·882	24·804	169·37	16·79	152·58
4	0·03878	2·704	1·4712	0·87361	32·043	24·732	166·13	16·56	149·57
5	0·04968	2·826	1·4703	0·87281	33·401	24·646	163·02	16·89	146·13

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 159·5 \pm 1·5$ $\mu' = 2·76_0$

$P''_{UR_1} = 2·3$

${}_0P'_1 = 157·2 \pm 1·5$ $\boldsymbol{\mu = 2·74_0 \pm 0·02}$

Tabelle 7. Methyläthylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01090	2·399	1·4742	0·87619	28·330	—	—	—	160·29
2	0·02632	2·569	1·4735	0·87594	30·534	—	—	—	153·69
3	0·03776	2·692	1·4733	0·87516	32·066	—	—	—	151·68
4	0·04904	2·823	1·4724	0·87455	33·604	—	—	—	149·83

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 161 \pm 2$ $\mu' = 2·77_3$

$P''_{UR_1} = 3$

${}_0P'_1 = 158 \pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 2·74_7 \pm 0·02}$

Tabelle 8. Methylpropylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01376	2·423	1·4731	0·87519	28·732	25·057	178·94	25·44	153·50
2	0·01757	2·465	1·4727	0·87494	29·322	25·056	179·22	25·27	153·95
3	0·03923	2·695	1·4704	0·87316	32·393	25·058	173·53	25·24	148·29
4	0·04950	2·803	1·4693	0·87231	33·762	25·057	170·74	25·17	145·57

$_0P'_1+P''_{UR_1}=156{\cdot}5\pm2{\cdot}5$ $\mu'=2{\cdot}73_2$

$P''_{UR_1} = 3{\cdot}7$

$_0P'_1 = 152{\cdot}8\pm2{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu=2{\cdot}70_1\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 9. Methylbutylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·00687	2·350	1·4739	0·87577	27·706	25·090	181·11	30·55	150·56
2	0·01020	2·377	1·4736	0·87563	28·120	25·099	171·28	29·71	141·57
3	0·01805	2·459	1·4729	0·87493	29·361	25·162	177·60	31·20	146·40
4	0·02990	2·575	1·4718	0·87380	31·006	25·213	173·41	30·54	142·87

$_0P'_1+P''_{UR_1}=153\pm2$ $\mu'=2{\cdot}69_0$

$P''_{UR_1} = 4{\cdot}2$

$_0P'_1 = 148{\cdot}8\pm2$ $\boldsymbol{\mu=2{\cdot}66_6\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 10. Ameisensaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0,02926	2·426	1·4712	0·87679	28·791	24·985	98·03	22·79	75·24
2	0·05005	2·530	1·4689	0·87679	30·262	24·945	99·02	22·92	76·10
3	0·07293	2·649	1·4664	0·87737	31·844	24·855	98·20	22·78	75·42
4	0.09569	2·764	1·4639	0·87746	33·340	24·840	96·81	22·85	73·96

$_0P'_1+P''_{UR_1}=78{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\mu'=1{\cdot}93_0$

$P''_{UR_1} = 3$

$_0P'_1 = 75{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}89_3\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 11. Ameisensaures *i*-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02371	2·395	1·4713	0·87604	28·480	25·100	103·76	27·12	76·55
2	0·03642	2·462	1·4697	0·87561	29·464	25·135	103·68	27·35	76·33
3	0·05727	2·558	1·4669	0·87517	31·013	25·171	102·64	27·12	75.52
4	0·07603	2·647	1·4644	0·87487	32·352	25·205	101·60	27·08	74·53

$_0P'_1+P''_{UR_1}=78{\cdot}0\pm1$ $\mu'=1{\cdot}93_1$

$P''_{UR_1} = 4$

$_0P'_1 = 74{\cdot}0\pm1$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}88_0\pm0{\cdot}01}$

Tabelle 12. Essigsaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·06388	2·545	1·4672	0·8788	30·092	24·576	80·26	17·61	62·65
2	0·08386	2·624	1·4650	0·8770	31·028	24·426	78·66	17·60	61·06
3	0·12110	2·782	1·4608	0·8810	32·818	24·150	77·49	17·63	59·86
4	0·16464	2·959	1·4558	0·8820	34·780	23·934	76·02	18·26	57·76

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=66·0\pm 1$ $\mu'=1·77_6$

$P''_{UR_1} = 2·5$

${}_0P'_1 = 63·5\pm 1$ $\boldsymbol{\mu = 1·74_2 \pm 0·015}$

Tabelle 13. Essigsaures Äthyl[1].

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05146	2·500	1·4822	0·8767	30·133	25·555	—	—	69·78
2	0·07018	2·595	1·4794	0·8776	31·145	25·459	—	—	68·83
3	0·09817	2·717	1·4755	0·8777	32·695	25·314	—	—	66·70
4	0·13540	2·883	1·4708	0·8785	34·858	25·258	—	—	65·02

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=72·0\pm 2$ $\mu'=1·85_4$

$P''_{UR_1} = 3$

${}_0P'_1 = 69·0\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·81_5 \pm 0·03}$

Tabelle 14. Essigsaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03954	2·452	1·4696	0·8766	29·385	25·120	95·81	26·78	69·03
2	0·05344	2·513	1·4668	0·8768	30·335	25·137	95·71	26·67	69·04
3	0·05938	2·535	1·4667	0·8766	30·694	25·157	94·80	26·89	67·96
4	0·07684	2·611	1·4647	0·8770	31·834	25·170	94·04	26·60	67·44
5	0·10010	2·710	1·4618	0·8771	33·303	25·209	93·15	26·62	66·53

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=70·5\pm 2$ $\mu'=1·83_5$

$P''_{UR_1} = 4$

${}_0P'_1 = 66·5\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·78_2 \pm 0·03}$

Tabelle 15. Essigsaures Propyl in Heptan.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04225	2·068	1·3879	0·7182	36·630	32·920	98·69	28·71	69·98
2	0·05247	2·092	1·3877	0·7194	37·190	32·854	96·59	28·32	68·27
3	0·06889	2·135	1·3874	0·7217	38·133	32·738	95·38	27·79	67·59
4	0·08270	2·171	1·3871	0·7236	38·914	32·633	94·43	27·40	67·03
5	0·10807	2·240	1·3868	0·7265	40·446	32·499	94·69	27·50	67·19

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=70·5\pm 2$ $\mu'=1·83_5$

$P''_{UR_1} = 4$

${}_0P'_1 = 66·5\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·78_2 \pm 0·03}$

[1] Gemessen von G. BRIEGLEB.

Tabelle 16. Essigsaures Propyl in Tetrachlorkohlenstoff.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03333	2·388	1·4427	1·5630	30·857	25·785	107·05	28·08	78·97
2	0·04936	2·454	1·4413	1·5515	31·835	25·765	103·04	28·91	74·13
3	0·06433	2·522	1·4400	1·5371	32·950	25·806	101·39	27·25	74·14
4	0·08607	2·609	1·4380	1·5200	34·321	25·799	98·56	26·78	71·78
5	0·10419	2·637	1·4364	1·5047	35·511	25·815	97·60	26·75	70·85

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 80{\cdot}0 \pm 2$ $\mu' = 1{\cdot}95_5$

$P''_{UR_1} = 4$

$_0P'_1 = 76{\cdot}0 \pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}90_5 \pm 0{\cdot}03}$

Tabelle 17. Essigsaures n-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04250	2·476	1·4692	0·8758	29·983	25·327	105·34	31·53	73·81
2	0·06060	2·562	1·4667	0·8756	31·399	25·437	105·00	31·42	73·58
3	0·08205	2·658	1·4640	0·8752	32·999	25·576	103·95	31·44	72·51
4	0·11377	2·802	1·4599	0·8749	35·320	25·772	102·80	31·39	71·41

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 75{\cdot}6 \pm 0{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}90_0$

$P''_{UR_1} = 4{\cdot}6$

$_0P'_1 = 71{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}84_1 \pm 0{\cdot}01}$

Tabelle 18. Essigsaures i-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05517	2·535	1·4672	0·8748	30·989	25·431	105·25	31·94	73·31
2	0·08090	2·684	1·4638	0·8745	32·895	25·590	103·74	31·75	72·00
3	0·10754	2·766	1·4610	0·8742	34·810	25·783	102·69	31·86	70·83
4	0·13680	2·884	1·4563	0·8739	36·753	25·913	100·16	31·35	68·81

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 76{\cdot}6 \pm 1$ $\mu' = 1{\cdot}91_3$

$P''_{UR_1} = 4{\cdot}6$

$_0P'_1 = 72{\cdot}0 \pm 1$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}85_4 \pm 0{\cdot}015}$

Tabelle 19. Essigsaures i-Amyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04291	2·467	1·4684	0·87675	30·070	25·473	106·33	34·89	71·44
2	0·06978	2·582	1·4647	0·87673	32·160	25·740	105·67	34·93	70·74
3	0·07368	2·601	1·4641	0·87620	32·558	25·825	106·74	35·56	71·18
4	0·11284	2·765	1·4592	0·87616	35·472	26·196	104·81	35·20	69·61
5	0·12310	2·799	1·4580	0·87626	36·070	26·251	102·95	34·80	68·05

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 74{\cdot}5 \pm 1{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}88_6$

$P''_{UR_1} = 4{\cdot}9$

$_0P'_1 = 69{\cdot}6 \pm 1{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}82_2 \pm 0{\cdot}02}$

Tabelle 20. Propionsaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03174	2·398	1·4710	0·8773	28·394	24·968	81·83	22·44	59·39
2	0·05262	2·485	1·4687	0·8783	29·587	24·902	82·43	22·22	60·51
3	0·06593	2·533	1·4673	0·8785	30·289	24·873	82·10	22·34	59·76
4	0·08271	2·600	1·4654	0·8790	31·217	24·826	82·10	22·33	59·77
5	0·09607	2·647	1·4640	0·8796	31·835	24·788	80·94	22·32	58·62

$_0P'_1+P''_{UR_1}=63·0\pm 2$ $\mu'=1·73_5$

$P''_{UR_1} = 3$

$_0P'_1 = 60·0\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·69_3 \pm 0·03}$

Tabelle 21. Propionsaures Methyl in Heptan.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04000	2·045	1·3873	0·7180	35·936	32·771	84·35	24·75	59·60
2	0·06000	2·090	1·3867	0·7204	36·857	32·536	82·69	23·62	59·07
3	0·09000	2·160	1·3857	0·7239	38·202	32·158	80·52	22·06	58·46
4	0·09978	2·184	1·3854	0·7255	38·599	31·981	80·35	21·79	58·56

$_0P'_1+P''_{UR_1}=60·5\pm 2$ $\mu'=1·70_0$

$P''_{UR_1} = 3$

$_0P'_1 = 57·5\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·65_7 \pm 0·03}$

Tabelle 22. Proprionsaures Methyl in Tetrachlorkohlenstoff.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03406	2·370	1·4426	1·5673	30·323	25·625	86·40	23·309	63·09
2	0·04022	2·390	1·4420	1·5639	30·612	25·581	87·27	22·603	64·67
3	0·05009	2·425	1·4411	1·5570	31·138	25·539	85·83	22·381	63·45
4	0·07572	2·518	1·4388	1·5390	32·487	25·430	84·74	22·070	62·67
5	0·09347	2·584	1·4372	1·5272	33·418	25·345	83·22	21·836	61·38

$_0P'_1+P''_{UR_1}=66·0\pm 2$ $\mu'=1·77_1$

$P''_{UR_1} = 3$

$_0P'_1 = 63·0\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·73_5 \pm 0·03}$

Tabelle 23. Propionsaures Äthyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03825	2·434	1·4700	0·8765	29·136	25·136	92·05	27·27	64·78
2	0·04930	2·480	1·4687	0·8765	29·863	25·161	92·15	27·28	64·87
3	0·07547	2·579	1·4656	0·8774	31·395	25·193	89·47	26·92	62·55
4	0·09761	2·668	1·4630	0·8774	32·736	25·238	88·99	26·97	62·02

$_0P'_1+P''_{UR_1}=67·5\pm 2$ $\mu'=1·79_6$

$P''_{UR_1} = 4$

$_0P'_1 = 63·5\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·74_2 \pm 0·03}$

Tabelle 24. Propionsaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04520	2·462	1·4687	0·87658	29·884	25·320	98·43	31·13	67·30
2	0·05093	2·495	1·4679	0·87655	30·350	25·361	99·32	31·12	68·20
3	0·06956	2·571	1·4655	0·87647	31·492	25·350	96·51	29·34	67·17
4	0·08785	2·638	1·4632	0·87664	32·784	25·582	96·51	31·09	65·42
5	0·09539	2·674	1·4622	0·87678	33·364	25·619	97·07	30·94	66·13

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=70{\cdot}0\pm2$ $\mu'=1{\cdot}82_9$

$P''_{UR_1}\;=4{\cdot}6$

${}_0P'_1\;=65{\cdot}4\pm2$ $\mathbf{\mu=1{\cdot}76_7\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 25. Propionsaures Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02067	2·369	1·4710	0·87619	28·300	25·282	106·63	36·24	70·39
2	0·04553	2·475	1·4686	0·87600	30·260	25·548	105·66	35·95	69·71
3	0·06713	2·564	1·4658	0·87589	31·895	25·778	104·43	35·87	68·56
4	0·08770	2·644	1·4631	0·87542	33·405	25·997	103·49	35·85	67·66

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=71{\cdot}5\pm1{\cdot}5$ $\mu'=1{\cdot}84_8$

$P''_{UR_1}\;=5{\cdot}3$

${}_0P'_1\;=66{\cdot}2\pm1{\cdot}5$ $\mathbf{\mu=1{\cdot}77_8\pm0.02}$

Tabelle 26. Buttersaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04501	2·452	1·4690	0·8769	29·430	25·133	88·77	26·86	61·90
2	0·07232	2·551	1·4656	0·8777	30·974	25·159	86·65	26·53	60·12
3	0·10267	2·655	1·4612	0·8781	32·601	25·171	84·75	26·84	57·91
4	0·13670	2·783	1·4567	0·8790	34·527	25·186	84·38	26·04	58·35

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=65{\cdot}5\pm1{\cdot}5$ $\mu'=1{\cdot}76_9$

$P''_{UR_1}\;=4{\cdot}9$

${}_0P'_1\;=60{\cdot}6\pm1{\cdot}5$ $\mathbf{\mu=1{\cdot}70_7\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 27. Buttersaures Äthyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05160	2·487	1·4680	0·8756	30·291	25·415	97·49	32·11	65·38
2	0·08056	2·600	1·4643	0·8756	32·257	25·600	96·23	31·86	64·37
3	0·09768	2·664	1·4620	0·8757	33·348	25·696	96·04	32·39	63·65
4	0·12570	2·767	1·4585	0·8757	35·105	25·863	93·89	31·55	62·34

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=68{\cdot}5\pm1$ $\mu'=1{\cdot}80_9$

$P''_{UR_1}\;=5{\cdot}3$

${}_0P'_1\;=63{\cdot}2\pm1$ $\mathbf{\mu=1{\cdot}73_8\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 28. Valeriansaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02542	2·367	1·4713	0·8762	28·226	25·218	88·67	31·63	57·04
2	0·03811	2·411	1·4696	0·8762	29·030	25·298	89·55	31·54	58·01
3	0·04676	2·444	1·4685	0·8761	29·613	25·353	89,83	31·40	58·43
4	0·09545	2·610	1·4623	0·8762	32·471	25·593	88·40	31·26	57·14
5	0·10001	2·625	1·4617	0·8762	32·824	25·670	88·17	31·23	56·94

${}_0P'_1+P''_{UR_1}=59·0\pm 2$ $\mu'=1·67_9$

$P''_{UR_1} = 5$

${}_0P'_1 = 54·0\pm 2$ $\boldsymbol{\mu = 1·60_6 \pm 0·03}$

IV. In den Tabellen 29 bis 31 sind die gemessenen Momente, zum Teil zusammen mit Resultaten anderer Messungen an homologen Reihen, übersichtlich zusammengestellt. Aus den Tabellen ersieht man, dass dort, wo bereits andere Messungen vorliegen, die Übereinstimmung der verschiedenen Werte untereinander gut ist.

Tabelle 29. Alkohole.

Alkohol	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Methanol . . .	$1·66_4\pm 0·02$	—	1·73	—	$1·68_0$	—	—	1·65	1·64
Äthanol . . .	$1·70_7\pm 0·02$	—	1·72	—	$1·69_6$	—	—	1·74	1·63
Propanol . . .	$1·65_7\pm 0·02$	1·66	—	—	$1·65_7$	—	—	—	—
Butanol . . .	$1·66_0\pm 0·02$	—	—	1·65	$1·65_9$	1·74	1·65	—	—

Tabelle 30. Ketone.

Keton	[1]	[10]
Aceton.	$2·74_0\pm 0·02$	2·71
Methyläthylketon	$2·74_7\pm 0·02$	2·79
Methylpropylketon	$2·70_1\pm 0·03$	2·72
Methylbutylketon	$2·66_6\pm 0·02$	2·73

[1]) Eigene Messungen. [2]) Gosh, Nature **123**, 413. 1929. [3]) Højendahl, Studies of Dipole-Moments, Kopenhagen 1928. Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [4]) Lange, Z. Physik **33**, 169. 1925. [5]) J. B. Miles, Physic. Rev. **34**, 964. 1929. [6]) C. P. Smyth und W. N. Stoops, J. Am. chem. Soc. **51**, 3312. 1929. [7]) C. P. Smyth und R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931. [8]) J. O. Stranathan, Physic. Rev. **31**, 653. 1928. [9]) J. W. Williams, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**. 1930. [10]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928.

Tabelle 31. Ester der Monocarbonsäuren.

Ester	[1]	[2]
Ameisensaures Propyl . . .	$1{\cdot}89_3 \pm 0{\cdot}02$	
„ *i*-Butyl . . .	$1{\cdot}88_0 \pm 0{\cdot}01$	
Essigsaures Methyl	$1{\cdot}74_2 \pm 0{\cdot}02$	1·75
„ Äthyl	$1{\cdot}81_5 \pm 0{\cdot}03$	1·81
„ Propyl	$1{\cdot}78_2 \pm 0{\cdot}03$	1·86
„ *n*-Butyl	$1{\cdot}84_1 \pm 0{\cdot}02$	1·85
„ *i*-Butyl	$1{\cdot}85_4 \pm 0{\cdot}02$	1·87
„ *i*-Amyl	$1{\cdot}82_3 \pm 0{\cdot}02$	1·91
Propionsaures Methyl . . .	$1{\cdot}69_3 \pm 0{\cdot}03$	
„ Äthyl	$1{\cdot}74_2 \pm 0{\cdot}03$	
„ Propyl . . .	$1{\cdot}76_7 \pm 0{\cdot}03$	
„ Butyl	$1{\cdot}77_8 \pm 0{\cdot}02$	
Buttersaures Methyl	$1{\cdot}70_7 \pm 0{\cdot}02$	
„ Äthyl	$1{\cdot}73_8 \pm 0{\cdot}02$	
Valeriansaures Methyl . . .	$1{\cdot}60_6 \pm 0{\cdot}03$	

Von besonderem Gewicht ist, dass die eigenen, nach der Methode der Konzentrationsabhängigkeit gewonnenen Werte mit den von Miles angegebenen Werten, die nach der Methode der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation des Dampfes gemessen wurden, fast identisch sind, da bei letzteren die Unsicherheit bezüglich des Ultrarotgliedes eliminiert ist. Die Ketone stimmen mit den früheren Messungen von K. L. Wolf, die durch Extrapolation aus Lösungen wesentlich grösserer Konzentration gewonnen wurden, gut überein. Bezüglich der Estermomente, die zum Teil bereits von Müller und Sack gemessen sind, ist zu sagen, dass die Messungen dieser beiden Autoren insoweit nicht als hinreichend zuverlässig angesehen werden können, als dort die von Kahlbaum bezogenen Substanzen ohne vorherige ausreichende Reinigung zu den Messungen verwandt worden sind. Eine Reinigung erwies sich aber nach unseren Erfahrungen als unbedingt notwendig, da in mehreren Fällen aus den ungereinigten Präparaten nur 30 bis 50% in vollkommener Reinheit erhalten wurden[3]).

[1]) Eigene Messungen. [2]) Müller und Sack, Physikal. Z. **31**, 174. 1930.
[3]) Alle Substanzen, an denen unsere Messungen ausgeführt wurden (Kahlbaum „rein“ bzw. „reinst“) sind nach den für optische Reinheit üblichen Methoden gereinigt. Die Reinheit wurde, wo trotzdem noch Vorsicht geboten schien, durch Messung der Ultraviolettabsorption geprüft.

Beim Vergleich der Momentwerte innerhalb einer homologen Reihe zeigt sich, wie man am besten aus den für einige Beispiele gegebenen Darstellungen der Fig. 2 bis 5 sieht, dass dieselben mit der Kohlenstoffzahl N des Kohlenwasserstoffrestes[1]) alternieren. Allgemein scheinen Moleküle mit geradzahliger Kohlenstoffzahl ein höheres Moment zu haben, als die mit ungeradzahliger. Ausserdem scheint die Grösse

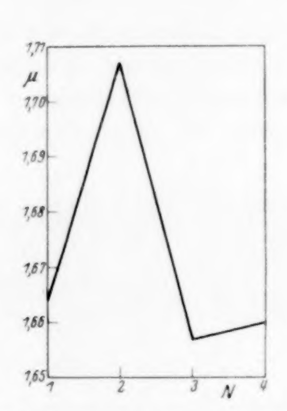


Fig. 2. Momente der Alkohole.

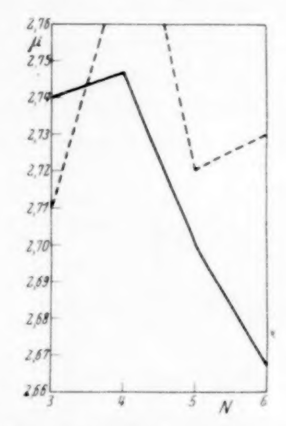


Fig. 3. Momente der Ketone.

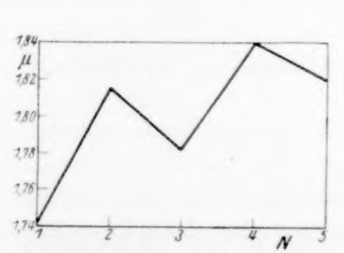


Fig. 4. Momente der Essigsäureester.

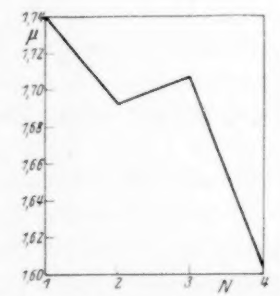


Fig. 5. Momente der Methylester der Monocarbonsäuren.

des Moments mit wachsender Kohlenstoffzahl der Kette asymptotisch einem Endwert zuzustreben. Speziell bei den Estern ist aus den Fig. 4 und 5 ersichtlich, dass ihre Momente sich je nachdem, ob man die Zahl der Kohlenstoffatome auf der Seite des Alkohol- oder auf der Seite

[1]) In den Figuren bezieht sich N auf die Kohlenstoffzahl des Restes, in dem N variiert wird, so dass also etwa im Essigsäuremethylester $N = 1$ ist.

des Säurerestes variiert, verschieden verhalten. Während z. B. die Momente der Essigsäureester (Fig. 4) mit wachsender Kettenlänge grösser werden, nehmen die der Methylester der homologen Säurereihe (Fig. 5) mit wachsender Kettenlänge ab.

Dass die alternierenden Eigenschaften tatsächlich den Momenten zukommen und nicht nur vorgetäuscht sind, zeigt die Fig. 6, aus der hervorgeht, dass die Gesamtpolarisation, nicht aber P''_{El} alterniert.

V. Das Auftreten dieser alternierenden Dipolmomente zeigt besonders deutlich, dass die Ursache von alternierenden Effekten unmittelbar auf den Bau des Einzelmoleküls zurückgeführt werden kann, was aus den meisten anderen Eigenschaften, bei denen alternierende

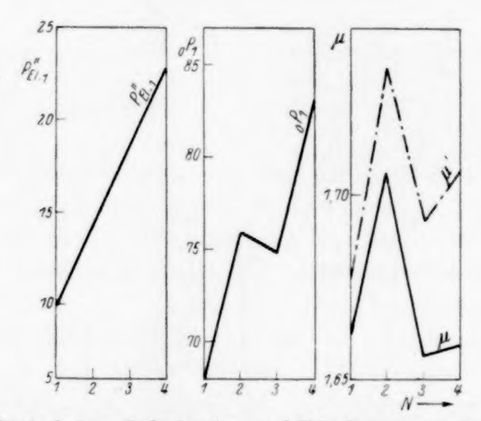


Fig. 6. Refraktion, Polarisation und Dipolmomente der Alkohole.

Effekte schon länger bekannt sind, nicht ohne weiteres geschlossen werden darf. Die Tatsache, dass die Dipolmomente alternieren, gibt also Anhaltspunkte für eine weitere theoretische Behandlung alternierender Eigenschaften überhaupt. Es erscheint deshalb angebracht, in diesem Zusammenhang eine Übersicht über eine Reihe anderer alternierender Eigenschaften zu geben, deren theoretische Deutung zum grössten Teil noch aussteht.

Zunächst sei auf die Arbeiten von H. Meerwein[1]) hingewiesen, in denen auf Grund rein chemischer Beobachtungen an Pinakolinumlagerungen bereits früher auf eine alternierende „Valenzbeanspruchung" geschlossen wurde, was offensichtlich ebenfalls, wenn auch in

---

[1]) H. Meerwein, Lieb. Ann. **419**, 121. 1919.

physikalisch wenig übersichtlicher Art, darauf hindeutet, dass alternierende Effekte unmittelbar durch den Bau des Moleküls gegeben sind.

Ähnliches gilt für die Verseifungs-, Veresterungs-[1]) und Dissoziationskonstanten, deren Differenzen für je zwei benachbarte Glieder der Reihe der homologen Äthylester in der Fig. 7, bzw. deren Zahlenwerte für die Monocarbonsäure in Fig. 8 eingetragen sind.

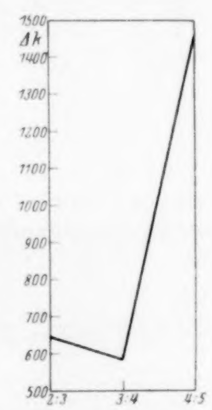


Fig. 7. Differenzen der Verseifungskonstanten der Monocarbonsäureäthylester.

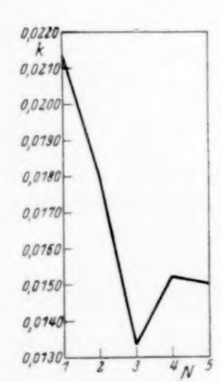


Fig. 8. Dissoziationskonstanten der Monocarbonsäuren.

Eine Reihe weiterer alternierender Effekte ersieht man aus den Fig. 9 bis 11[2]). Dabei ist zu beachten, dass Gruppen dieser alternierenden Effekte wohl zum grossen Teil gemeinsam auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge betrachtet werden müssen und dass ferner bei den ersten Gliedern der einfachen homologen Reihen, sowie bei den ersten Gliedern der Reihen der zweibasischen Säuren[3]) und bei Ketten mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen besondere Verhältnisse vorliegen. Die theoretische Behandlung dieser Zusammenhänge soll einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

Abschliessend sei betont, dass die chemischen Eigenschaften (ebenso wie ein Teil der physikalischen) besonders dadurch für eine exakte Diskussion oft ungeeignet sind, dass ihre Kenntnis nur durch relativ harte Eingriffe in das Molekülgefüge gewonnen werden und eventuelle Parallelreaktionen nicht klar genug von dem Hauptvorgang getrennt

[1]) Siehe z. B. A. Michael und Kwolgast, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3157. 1909. [2]) Die Zahlenwerte sind aus Landolt-Börnstein, Critical Tables und Z. physikal. Ch. **50**, 43. 1905 entnommen. [3]) Hier sollten vor allem Absorptionsmessungen mehr als bisher herangezogen werden.

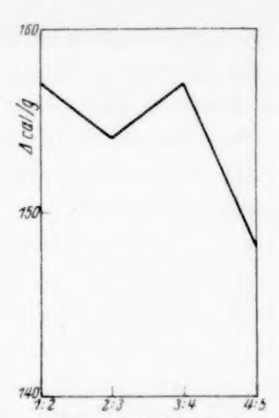


Fig. 9a. Differenzen der Verbrennungswärmen der Alkohole.

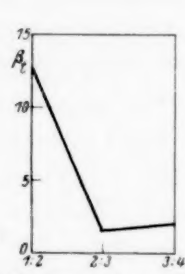


Fig. 9b. Differenzen der mittleren Kompressibilität zwischen 100 und 500 Atm.

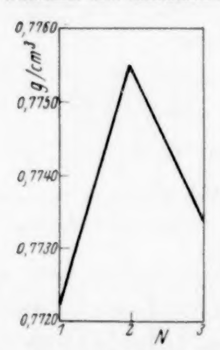


Fig. 9c. Spez. Gewicht der Alkohole beim kritischen Punkt.

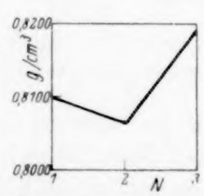


Fig. 9d. Spez. Gewicht der Alkohole bei 0° C.

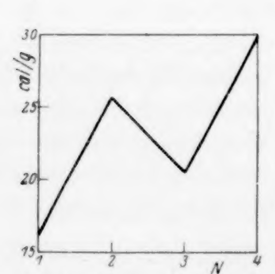


Fig. 9e. Schmelzwärmen der Alkohole.

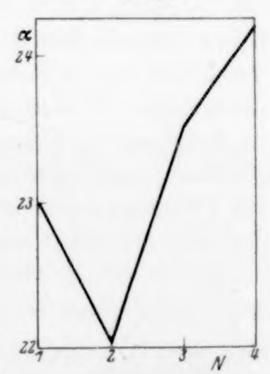


Fig. 9f. Kapillaritätskonstanten gegen den eigenen Dampf bei 20° (in α dyn/cm) der Alkohole.

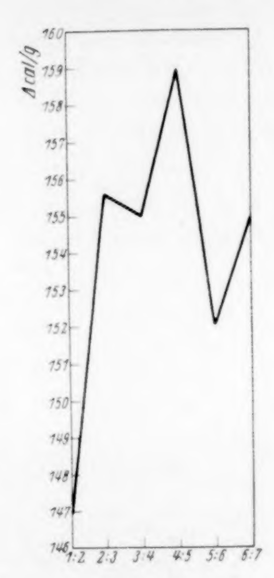


Fig. 10a. Differenz der Verbrennungswärmen der Monocarbonsäuren.

Fig. 10b. Schmelzpunkte der Monocarbonsäuren.

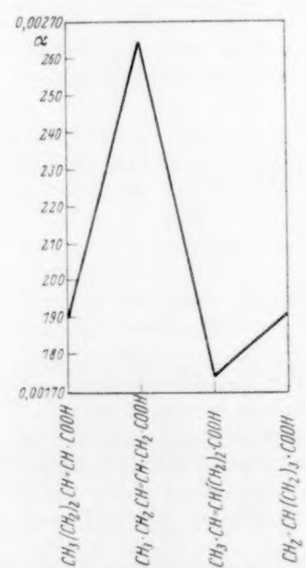


Fig. 10c. **Einfluss der Stellung der Doppelbindung auf die Leitfähigkeit** α.

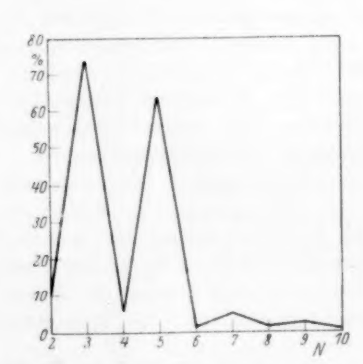


Fig. 10d. Löslichkeit der **Dicarbonsäuren in Wasser** bei **20°.**

werden können. Sie geben zwar qualitativ einwandfrei den Beweis dafür, dass die gerade bzw. ungerade Zahl der Kohlenstoffatome innerhalb einer Reihe sich in den Moleküleigenschaften alternierend äussert, eignen sich aber als Basis einer eingehenden Diskussion weniger als solche Eigenschaften, die unmittelbar das Einzelmolekül charakterisieren, wie das bei den Dipolmomenten der Fall ist, deren Messung zudem keine energischen Eingriffe in das Molekülgefüge erfordert.

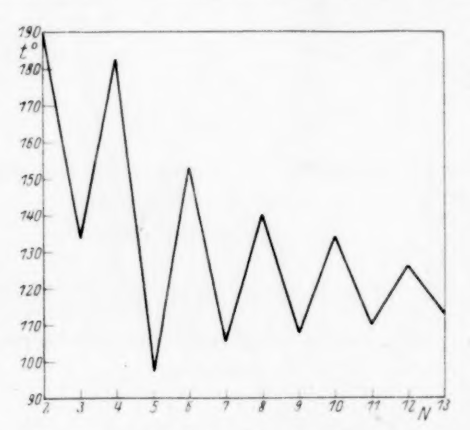


Fig. 10e. Schmelzpunkte der Dicarbonsäuren.

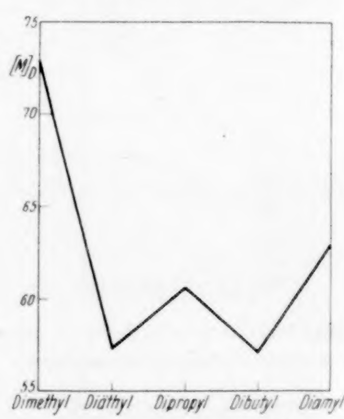


Fig. 10f. Drehungsvermögen der Chlorbernsteinsäureester[1]).

VI. Anhang. Bei dem Bau der Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde von einer vorhandenen, auf der Schwebungsmethode beruhenden Apparatur ausgegangen, mit dem Ziel, die Messgenauigkeit und Handlichkeit der Apparatur entsprechend den höheren Anforderungen zu steigern.

Eine Erhöhung der Messgenauigkeit, die dadurch gefordert wurde, dass die relativ kleinen Dipolmomente der Ester und Alkohole möglichst genau gemessen werden sollten, wurde durch bessere Anordnung der Schwingungskreise, vollkommene Abschirmung gegen äussere elektrische Störungen und weitgehenden Schutz gegen mechanische Erschütterungen erzielt.

Der Gesichtspunkt leichter Handhabung schien dadurch gegeben, dass die Dipoleigenschaften heute bereits so weit bei der Behandlung von organischen Problemen Beachtung finden, dass es vorteilhaft sein dürfte, eine Apparatur angeben zu können, die auch im Praktikum oder in der Hand physikalisch weniger gut vorgebildeter Chemiker sicheres und leichtes Arbeiten gewährleistet und fabrikmässig hergestellt werden kann. Die Apparatur[2]) sei im folgenden kurz beschrieben:

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. **17**, 245. 1895. Siehe auch Handb. d. Physik **20**, 929, Fig. 5. Guye und Chavanne, C. r. **120**, 452. [2]) Dieselbe wird, nach unseren Angaben gebaut, von der Firma Spindler & Hoyer, Göttingen, jetzt in den Handel gebracht.

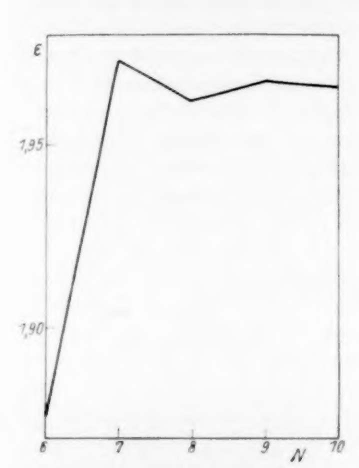


Fig. 11a. Dielektrizitätskonstanten der Paraffine bei 20°.

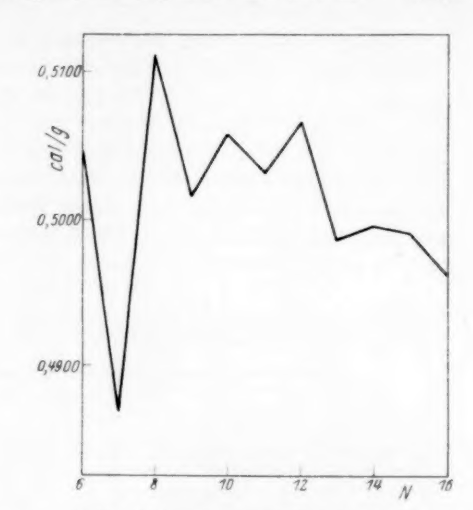


Fig. 11b. Spez. Wärme (c_p) der Paraffine.

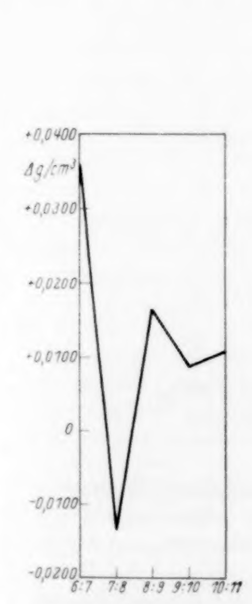


Fig. 11c. Differenz der Dichten der Paraffine.

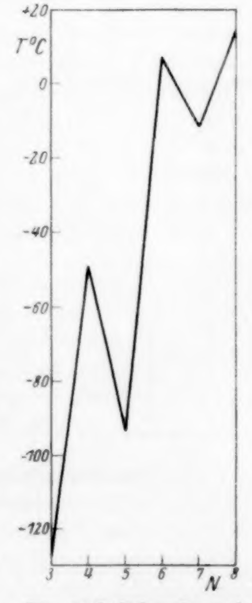


Fig. 11d, Schmelzpunkte der cyclischen Kohlenwasserstoffe.

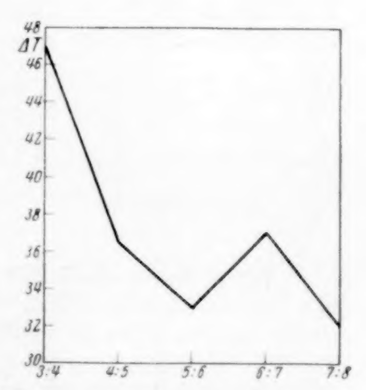


Fig. 11e. Differenzen der Siedepunkte der cyclischen Kohlenwasserstoffe.

Sie besteht aus zwei Schwingungskreisen, die durch eine Doppelspule miteinander gekoppelt sind, von der die Schwebungen über einen Verstärker auf ein Telephon übertragen werden. Die Fig. 12 zeigt den einen Schwingungskreis in einem Anordnungs-, den anderen in einem Schaltschema. Zwischen den beiden Schwingungskreisen befindet sich die Verstärkeranordnung. Sowohl die Schwingungskreise als auch der Verstärker sind in einen dreigeteilten, geerdeten Kasten eingebaut. Dadurch sind sie sowohl nach aussen als auch gegeneinander vollkommen abgeschirmt. Die Zuführung zum Flüssigkeits- bzw. Normalluftkondensator befindet sich in einem geerdeten Metallrohr.

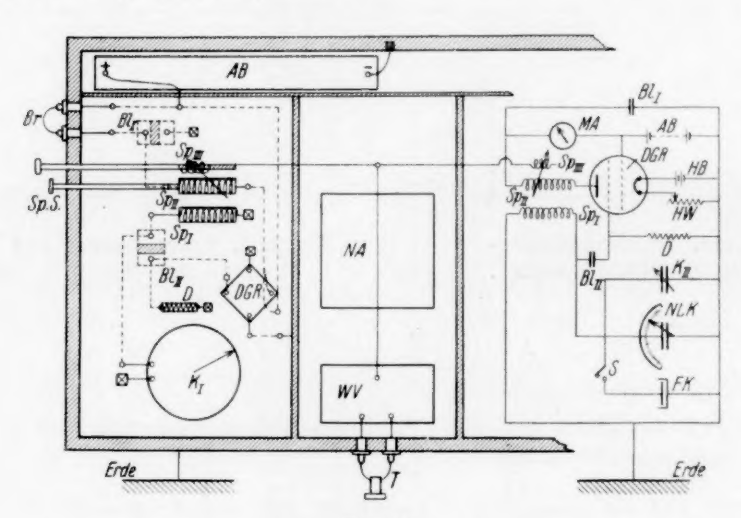


Fig. 12.

DGR = RE 074d	Bl_I = Blockkond. 250 cm	MA = M. Amperemeter
K_I = Drehkond. 1000 cm	Bl_{II} = „ 100 „	WV = Widerst.-Verstärker
K_{II} = „ 500 „	D = Widerstand 2 Meg Ω	NA = Netzanschluss
NLK = Normalluftkond.	AB = Anodenbatterie	T = Telephon
FK = Flüssigkeitskond.	HB = Heizbatterie	S = Schalter
Sp_I = Wabenspule 75	HW = Heizwiderstand	SpS = Spulenschwenker
Sp_{II} = „ 100		Br = Brücke
Sp_{III} = Koppelspule 3 Wdg.		⊠ = Erde

Die Schwingungskreise sind auf Pertinaxplatten aufgebaut, deren Unterseiten mit Kupferblech bezogen sind. Sie können in den geerdeten Kasten federnd eingesetzt werden, wobei gleichzeitig ihr Kupferbezug geerdet wird. Das wird ausgenutzt, indem alle Erdungen der Schwingungskreise durch die gelochte Grundplatte mit dem Kupferbezug verbunden werden. Dadurch wird eine weitgehende Platzersparnis und Übersichtlichkeit erzielt. Zugleich werden Überschneidungen und parallellaufende Drähte weitgehend vermieden, wodurch undefinierte Zusatzkapazitäten auf ein Minimum herabgedrückt werden.

Die Daten der Einzelteile sind aus der Zeichenerklärung der Fig. 12 zu ersehen. Die Kombination der verwendeten Selbstinduktionen und Kapazitäten ergibt Wellenlängen von 200 bis 1000 m.

Neben den Schwingungskreisen verdiente, wenn eine höhere Messgenauigkeit erzielt werden sollte, vor allem der Flüssigkeitskondensator besondere Beachtung. Seine Eigenkapazität sollte möglichst gross und absolut reproduzierbar sein. Sie ist bezüglich ihrer Grösse durch den Messbereich und die Messgenauigkeit des verwendeten Normalluftkondensators[1]) nach oben begrenzt und beträgt für den in Fig. 13 dargestellten Kondensator 104·97 cm, wenn die grösste der dazugehörigen Satzkapazitäten eingesetzt wird, und 20 cm mit der kleinsten Innenbelegung. Die Konstanz ist in der durch die Messgenauigkeit des Normalluftkondensators gegebenen Grenze (0·075 $\mu\mu$F) gewährleistet. Durch Verwendung der der grössten Kapazität entsprechenden Innenbelegung ist es möglich, selbst bei Molekülen, deren Dipolmoment nur wenig über $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. liegt, bei Molenbrüchen von 0·005 die Dielektrizitätskonstante hinreichend genau zu messen, wodurch einmal eine sichere Extrapolation auf $c_1 = 0$[2]) und die Möglichkeit auch bei relativ schwer löslichen Substanzen noch exakte Momentmessungen auszuführen, gegeben wird. Der Kondensator ist auch zur Messung von luftempfindlichen Substanzen geeignet. Er ermöglicht ferner, was bei schwer darstellbaren Substanzen wichtig ist, ein verlustfreies Zurückgewinnen der Lösung und gestattet schliesslich die Ausführung von Messungen unter Überdruck.

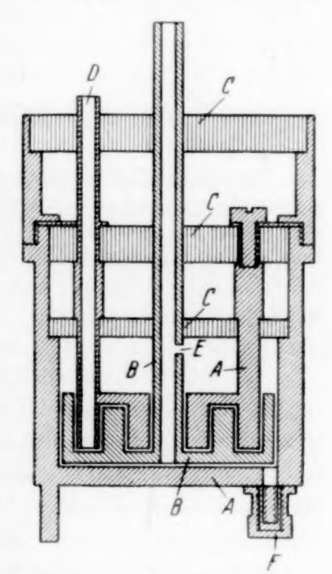


Fig. 13. A = Äussere Belegung. B = Innere Belegung. C = Glasplatten. D = Einguss. E = Luftabzug. F = Ausguss.

Bei Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist es vorteilhaft, dass die aus Rotguss (vergoldet) bestehende äussere Belegung als Flüssigkeitsgefäss dient (direktes Einsetzen in den Thermostaten; sehr schneller Temperaturausgleich). Gegen die vom Thermostaten verschiedene Aussentemperatur ist der bei der Messung wirksame Teil des Kondensators durch ein System von eingeschliffenen Glasplatten isoliert.

---

[1]) Normalluftkondensator von Spindler & Hoyer, Nr. 767. [2]) Z. B. bei den stark assoziierten Alkoholen (nichtlinearer Verlauf der ε—c_1-Kurve bis zu sehr kleinen Konzentrationen) von besonderer Wichtigkeit.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über Dipolmomente von Estern mit verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffresten.

Von

H. L. Donle.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 31.)

Es werden die Messungen der Dipolmomente von Estern mit verzweigten und ringförmigen Kohlenwasserstoffresten sowie von aromatischen Estern mitgeteilt und diskutiert. Ferner wird auf Grund der Messungen ein Winkelwert für die Lage des Moments in den aliphatischen Benzoesäureestern und in den Phenylestern relativ zum Benzolring berechnet und zur Berechnung der Momente von disubstituierten Benzolderivaten verwendet.

I. Die Dipolmomente der homologen aliphatischen Ester mit normalen Kohlenwasserstoffresten sind, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wird, ebenso wie die Dipolmomente in den meisten anderen homologen Verbindungsreihen fast unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette. Während jedoch bei anderen aliphatischen Verbindungen mit nur einer stark polaren Gruppe, z. B. bei den Alkoholen und Ketonen, auch Verzweigung in der Kohlenwasserstoffkette die Werte der Dipolmomente nur unwesentlich ändert, konnte bei den Estern erwartet werden, dass ein Einfluss der Struktur der Kohlenwasserstoffreste sich in der Grösse des Moments deutlich äussern würde, da die beiden Teilmomente $C=O$ und $O-R$ der $C(=O)-O-R$-Gruppe, falls der unmittelbar am Sauerstoff sitzende Teil des Restes R räumlich viel Platz beansprucht, aus sterischen Gründen eine Aufrichtung aus ihrer stabilen antiparallelen Lage[1]) zueinander erfahren könnten, die eine Vergrösserung des Dipolmoments zur Folge hat. In diesem Falle wäre dann auch mit dem Einsetzen einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei Estern mit normaler Kohlenstoffkette zu rechnen[2]).

---

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [2]) Dies trifft nur für einbasische Säuren zu; bei zweibasischen liegen die Verhältnisse anders (siehe C. P. Smyth und W. S. Walls, J. Am. chem. Soc. **53**, 527. 1931).

Von solchen Überlegungen ausgehend, wurden in der folgenden Arbeit die Dipolmomente einer Reihe von Estern mit komplizierteren Kohlenwasserstoffresten gemessen, und zwar: 1. Estern von aliphatischen Alkoholen mit verzweigter Kette, 2. Estern von Alkoholen mit gesättigten Ringsystemen[1]), 3. Estern von aromatischen Säuren und Phenolen. Die Beobachtungen an den zuletzt genannten Verbindungen schienen ausserdem im Hinblick auf Induktionswirkungen im Benzolring[2]), deren weitere Untersuchung auf dem Wege der Ultraviolettabsorptionsmessungen in Angriff genommen ist, von besonderem Interesse.

II. Die Messungen wurden bei 22° C in Benzol als Lösungsmittel mit der in der vorhergehenden Arbeit[3]) beschriebenen Methode und Apparatur ausgeführt. Die Berechnung geschah nach dem dort angegebenen Verfahren, wobei alles über Messgenauigkeit usw. Gesagte, für diese Arbeit Geltung hat. Die folgenden Tabellen bringen die Messergebnisse, nach der in Abschn. I gegebenen Anordnung zusammengestellt.

Tabelle 1. Benzol.

$\varepsilon = 2{\cdot}280$	$n_\infty = 1{\cdot}47480$	$\varrho = 0{\cdot}87654$
$P_2 = 26{\cdot}630$	$P''_{El_2} = 25{\cdot}050$	

Tabelle 2[4]). Essigsäureisopropylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	$R_{\infty 12}$	P_{12}	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·11187	2·819	0·87222	1·45830	25·26	34·92	100·71	26·96	73·75
2	0·09000	2·706	0·87302	1·46140	25·22	33·29	100·59	26·95	73·63
3	0·06796	2·601	0·87388	1·46460	25·18	31·71	101·32	26·96	74·36
4	0·05090	2·522	0·87458	1·46700	25·13	30·49	102·36	26·72	75·65

$_0P'_1 + P''_{RU_1} = 75{\cdot}7 \pm 2{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}89_3 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{RU_1} = 4{\cdot}0$

$_0P'_1 = 71{\cdot}7 \pm 2{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}85_1 \pm 0{\cdot}03}$

[1]) Siehe Donle und Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 55. 1930. Die Messungen bedeuten eine Ergänzung der dort mitgeteilten Beobachtungen. [2]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931. [3]) K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 322. 1931. [4]) Die Momente sind in Tabelle 2 bis 19 angegeben in $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. als Einheit.

Tabelle 3[1]). Isopropanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12415	2·845	1·46140	0·86512	33·37	24·06	80·91	17·11	63·80
2	0·08516	2·659	1·46610	0·86836	31·38	24·41	82·34	17·57	64·77
3	0·06363	2·554	1·46770	0·87030	30·15	24·55	81·94	17·26	64·68
4	0·04853	2·486	1·46920	0·87180	29·32	24·66	82·01	17·12	64·89
5	0·04481	2·469	1·47020	0·87202	29·12	24·73	81·31	17·20	64·14
6	0·03728	2·434	1·47100	0·87276	28·67	24·78	80·53	17·30	63·36

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 63·0 \pm 2·5$ $\mu' = 1·72_6 \pm 0·035$

$P''_{UR_1} = 2·6$

${}_0P'_1 = 60·4 \pm 2·5$ $\boldsymbol{\mu = 1·69_9 \pm 0·035}$

Tabelle 4. Essigsäuretertiärbutylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·06920	2·609	1·46470	0·87830	32·05	25·38	104·91	29·80	75·11
2	0·06036	2·576	1·46610	0·87806	31·52	25·35	107·48	30·04	77·44
3	0·05227	2·534	1·46740	0·87788	30·83	25·30	106·85	29·92	76·93
4	0·04578	2·505	1·46800	0·87770	30·37	25·27	108·66	29·91	78·75
5	0·03801	2·467	1·46940	0·87752	29·75	25·25	108·55	30·33	78·22

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 81·0 \pm 2·0$ $\mu' = 1·96_6 \pm 0·025$

$P''_{UR_1} = 4·5$

${}_0P'_1 = 76·5 \pm 2·0$ $\boldsymbol{\mu = 1·91_2 \pm 0·025}$

Tabelle 5[2]). Tertiärbutanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12294	2·609	1·46010	0·86160	32·44	24·66	73·81	21·89	51·92
2	0·08547	2·571	1·46400	0·86588	30·85	24·77	75·88	21·75	54·13
3	0·06080	2·491	1·46700	0·86874	29·74	24·85	77·63	21·84	55·79
4	0·04446	2·440	1·46930	0·87074	29·01	24·92	79·93	22·22	57·71
5	0·03607	2·413	1·47020	0·87168	28·63	24·95	81·74	22·30	59·50

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 61·0 \pm 1·5$ $\mu' = 1·71_0 \pm 0·028$

$P''_{UR_1} = 3·3$

${}_0P'_1 = 57·7 \pm 1·5$ $\boldsymbol{\mu = 1·66_1 \pm 0·022}$

[1]) Bereits früher gemessen von Stranathan (Physic. Rev. (2) **31**, 653. 1928) zu 1·74, Gosh (Nature **123**, 413. 1929) zu 1·78. Die Ursache dafür, dass diese Werte zu gross sind, beruht offensichtlich auf falscher Extrapolation (zu konzentrierte Lösungen). [2]) C. P. Smyth and R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931, zu $1·65 \cdot 10^{-18}$.

Tabelle 6. Propionsäure-*l*-menthylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·10731	2·721	0·88400	1·46380	38·10	28·834	133·67	60·47	73·27
2	0·06772	2·570	0·88148	1·46780	33·94	27·458	134·55	60·64	73·90
3	0·05816	2·532	0·88072	1·46880	32·93	27·124	135·11	60·90	74·20
4	0·04782	2·488	0·88010	1·46970	31·80	26·751	134·73	60·69	74·03
5	0·03854	2·452	0·87942	1·47070	30·84	26·421	135·93	60·71	75·22
6	0·02848	2·405	0·87884	1·47170	29·70	26·059	134·35	60·64	73·76

$_0P'_1+P''_{UR_1}=75{\cdot}0\pm1{\cdot}0$ $\mu'=1{\cdot}89_7\pm0{\cdot}020$

$P''_{UR_1} = 9{\cdot}1$

$_0P'_1 = 65{\cdot}9\pm1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}77_5\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 7. *n*-Buttersäure-*l*-menthylester.

	c_1	ε	n_∞	P_{12}	ϱ	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·11331	2·707	1·46340	38·92	0·88370	30·24	135·05	65·05	69·99
2	0·09283	2·638	1·46520	36·74	0·88252	29·42	135·48	65·16	70·32
3	0·07703	2·573	1·46670	34·91	0·88174	28·78	134·04	65·26	68·78
4	0·05894	2·507	1·46840	32·96	0·88040	28·06	133·91	65·35	68·55
5	0·03992	2·437	1·47040	30·93	0·78932	27·28	134·11	65·51	68·60

$_0P'_1+P''_{UR_1}=67{\cdot}7\pm1{\cdot}0$ $\mu'=1{\cdot}80_7\pm0{\cdot}025$

$P''_{UR_1} = 9{\cdot}8$

$_0P'_1 = 57{\cdot}9\pm1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}66_4\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 8. *n*-Buttersäure-*l*-bornylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·1084	2·748	0·89624	1·46680	38·55	29·05	136·57	61·94	74·63
2	0·07184	2·603	0·89014	1·46980	34·62	27·73	137·88	62·45	75·44
3	0·05191	2·519	0·88648	1·47150	32·45	27·01	138·75	62·91	75·83
4	0·03258	2·431	0·88312	1·47310	30·26	26·30	138·07	63·37	74·69

$_0P'_1+P''_{UR_1}=76{\cdot}0\pm1{\cdot}0$ $\mu'=1{\cdot}92_5\pm0{\cdot}018$

$P''_{UR_1} = 9{\cdot}4$

$_0P'_1 = 66{\cdot}6\pm1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}78_4\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 9. Benzoesäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12390	2·917	1·47740	0·91146	36·45	26·44	105·92	36·32	69·60
2	0·08687	2·725	1·47665	0·90130	33·65	26·03	107·47	36·42	71·05
3	0·06284	2·603	1·47610	0·89466	31·79	25·75	108·80	36·38	72·42
4	0·04110	2·495	1·47570	0·88854	30·10	25·51	111·19	36·64	74·55

$_0P'_1+P''_{UR_1}=75{\cdot}8\pm1{\cdot}5$ $\mu'=1{\cdot}90_7\pm0{\cdot}02$

$P''_{UR_1} = 5{\cdot}5$

$_0P'_1 = 70{\cdot}3\pm1{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu=1{\cdot}83_4\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 10. Benzoesäureäthylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12708	2·995	1·47615	0·90876	38·33	27·08	118·63	41·02	77·60
2	0·08614	2·752	1·47580	0·89888	34·56	26·43	118·60	41·09	77·51
3	0·06570	2·628	1·47570	0·89394	32·58	26·11	118·07	41·18	76·89
4	0·04321	2·508	1·47560	0·88785	30·58	25·77	117·92	41·71	76·21

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 76{\cdot}2 \pm 1{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}91_7 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}2$

${}_0P'_1 = 70{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}82_9 \pm 0{\cdot}02}$

Tabelle 11. Benzoesäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·11096	2·882	1·49140	0·92916	37·90	28·50	128·21	56·18	72·03
2	0·07760	2·705	1·48660	0·91464	34·61	27·44	129·37	55·89	73·48
3	0·05906	2·606	1·48390	0·90600	32·76	26·87	130·44	56·06	74·38
4	0·03954	2·500	1·48100	0·89674	30·77	26·27	131·36	56·15	75·21

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 77{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}90_6 \pm 0{\cdot}02$

$P''_{UR_1} = 8{\cdot}4$

${}_0P'_1 = 68{\cdot}6 \pm 0{\cdot}5$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}81_1 \pm 0{\cdot}01}$

Tabelle 12. *o*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12544	2·764	1·47810	0·91132	35·38	27·05	96·37	41·05	55·32
2	0·08738	2·618	1·47700	0·90108	32·80	26·45	97·15	41·10	56·05
3	0·06486	2·536	1·47620	0·89514	31·29	26·07	98·47	40·91	57·56
4	0·04297	2·449	1·47580	0·88892	29·73	25·74	98·67	41·13	57·54

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 59{\cdot}6 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 1{\cdot}67_8 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}2$

${}_0P'_1 = 53{\cdot}4 \pm 1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}015}$

Tabelle 13. *m*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·10158	2·851	1·47670	0·90390	36·04	26·67	119·19	41·03	78·16
2	0·07423	2·699	1·47640	0·89676	33·62	26·25	120·73	41·22	79·51
3	0·05332	2·581	1·47600	0·89128	31·71	25·92	121·90	41·45	80·45
4	0·03270	2·469	1·47570	0·88568	29·84	25·59	124·64	41·71	82·93

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 83{\cdot}5 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 2{\cdot}01_6 \pm 0{\cdot}020$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}2$

${}_0P'_1 = 77{\cdot}3 \pm 1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}92_2 \pm 0{\cdot}015}$

Tabelle 14. *p*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·12474	3·068	1·47820	0·91004	39·03	27·08	125·98	41·37	84·61
2	0·08672	2·830	1·47700	0·90020	35·47	26·45	128·51	41·26	87·25
3	0·06429	2·690	1·47630	0·89430	33·32	26·09	130·54	41·30	89·24
4	0·04482	2·569	1·47580	0·88910	31·39	25·78	132·73	41·28	91·45

${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 94{\cdot}0 \pm 2{\cdot}0$ $\mu' = 2{\cdot}12_0 \pm 0{\cdot}020$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}2$

${}_0P'_1 = 87{\cdot}8 \pm 2{\cdot}0$ **$\mu = 2{\cdot}04_9 \pm 0{\cdot}023$**

Tabelle 15. Essigsäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·12284	2·733	1·47700	0·90972	34·28	26·46	88·88	36·51	52·37
2	0·08658	2·602	1·47680	0·90026	32·12	26·06	89·80	36·79	53·21
3	0·07464	2·560	1·47670	0·89710	31·41	25·93	90·66	36·90	53·76
4	0·06288	2·514	1·47670	0·89384	30·66	25·81	90·57	37·20	53·37
5	0·04469	2·448	1·47660	0·88894	29·53	25·61	91·45	37·73	53·72
6	0·03057	2·394	1·47650	0·88506	28·61	25·46	91·14	38·46	52·68

${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 54{\cdot}3 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 1{\cdot}58_7 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{UR_1} = 5{\cdot}5$

${}_0P'_1 = 48{\cdot}8 \pm 1{\cdot}0$ **$\mu = 1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}015$**

Tabelle 16. Propionsäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·12395	2·750	1·47520	0·90876	35·27	26·96	96·26	40·47	55·79
2	0·08640	2·605	1·47530	0·89952	32·65	26·39	96·27	40·60	55·67
3	0·06377	2·518	1·47540	0·89376	31·07	26·05	96·11	40·82	55·29
4	0·04711	2·455	1·47550	0·88938	29·91	25·81	96·10	41·16	54·94

${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 54{\cdot}9 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 1{\cdot}62_4 \pm 0{\cdot}010$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}1$

${}_0P'_1 = 48{\cdot}8 \pm 1{\cdot}0$ **$\mu = 1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}016$**

Tabelle 17. Essigsäure-*o*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·12208	2·800	1·47510	0·90764	35·88	26·94	102·36	40·58	61·78
2	0·08704	2·654	1·47510	0·89898	33·33	26·41	103·59	40·73	62·86
3	0·06383	2·554	1·47520	0·89328	31·57	26·06	103·96	40·89	63·07
4	0·04509	2·478	1·47520	0·88856	30·20	25·77	105·66	41·08	64·58

${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 65{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ $\mu' = 1{\cdot}77_5 \pm 0{\cdot}020$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}1$

${}_0P'_1 = 58{\cdot}9 \pm 1{\cdot}5$ **$\mu = 1{\cdot}67_8 \pm 0{\cdot}022$**

Tabelle 18. Essigsäure-*m*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12446	2·748	1·47500	0·90774	35·29	26·99	96·17	40·64	55·53
2	0·08735	2·614	1·47500	0·89880	32·82	26·42	97·49	40·76	56·73
3	0·06433	2·529	1·47510	0·89322	31·25	26·07	98·37	40·88	57·49
4	0·04437	2·453	1·47510	0·88814	29·85	25·76	99·04	41·06	57·98

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 59{\cdot}5 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 1{\cdot}69_1 \pm 0{\cdot}010$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}1$

${}_0P'_1 = 53{\cdot}4 \pm 1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}015}$

Tabelle 19. Essigsäure-*p*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12350	2·710	1·47510	0·90746	34·79	26·98	92·62	40·69	51·93
2	0·08640	2·585	1·47520	0·89860	32·42	26·41	93·55	40·84	52·71
3	0·06354	2·505	1·47530	0·89306	30·91	26·06	93·89	41·06	52·83
4	0·04472	2·443	1·47530	0·88818	29·72	25·78	95·58	41·37	54·21

${}_0P'_1+P''_{UR_1} = 54{\cdot}8 \pm 1{\cdot}0$ $\mu' = 1{\cdot}62_6 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{UR_1} = 6{\cdot}1$

${}_0P'_1 = 48{\cdot}7 \pm 1{\cdot}0$ $\boldsymbol{\mu = 1{\cdot}52_6 \pm 0{\cdot}015}$

III. Herstellung und Reinigung der Substanzen. Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen waren zum Teil fertig bezogen, zum Teil selbst hergestellt worden. Vor der Untersuchung wurden sie sämtlich den für optische Messungen geltenden Reinigungsvorschriften unterworfen[1]).

Benzol, als „Benzol Kahlbaum zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung und Reagens D.A.B. 6" bezogen, wurde längere Zeit über Natrium erhitzt; eine abdestillierte Mittelfraktion gelangte als Lösungsmittel zur Verwendung.

Propionsäure-*l*-menthylester, *n*-Buttersäure-*l*-menthylester, *n*-Buttersäure-*l*-bornylester wurden aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen nach J. Bertram[2]) hergestellt. *l*-Menthol und *l*-Borneol wurden in höchster Reinheit von der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, geliefert. Ausbeuten sehr gut, Reinigung nach den bei Bertram angegebenen Vorschriften; zuletzt durch wiederholte Vakuumdestillation.

[1]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 165. 1931 und **13**, 220. 1931. [2]) J. Bertram in Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation **4**, 1306.

Essigsäuretertiärbutylester	wurde nach HENRY[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Produkt der Reaktion des Methylmagnesiumbromids mit Tertiärbutanol in schlechter Ausbeute gewonnen. Reinigung wie vorher.
Tertiärbutanol	(Schuchardt, Görlitz) durch wiederholte Vakuumdestillation.
Essigsäureisopropylester (Schuchardt, Görlitz) und Isopropanol	erfuhren ihre Reinigung ebenfalls im Vakuum, ebenso
Benzoesäuremethylester und Benzoesäureäthylester,	beide von Kahlbaum bezogen.
Benzoesäurephenylester,	von Kahlbaum, wurde wiederholt umkristallisiert.
o-Toluylsäuremethylester und *p*-Toluylsäuremethylester,	durch Verseifung der entsprechenden Nitrile und Veresterung nach KELLAS[2]) gewonnen, im Vakuum gereinigt.
m-Toluylsäuremethylester,	aus *m*-Toluylsäure (Schuchardt) durch Veresterung[2]), im Vakuum gereinigt.
Essigsäurephenylester, Propionsäurephenylester[3]), Essigsäure-*o*-kresylester, Essigsäure-*m*-kresylester, Essigsäure-*p*-kresylester,	durch Umsetzung der Säurechloride mit den entsprechenden Phenolen erhalten, erfuhren ihre letzte Reinigung gleichfalls bei wiederholter Vakuumdestillation.

IV. Die Messungen an den aliphatischen Estern mit verzweigter Kette, die mit den zugehörigen Alkoholen in Tabelle 20 zusammengestellt sind, zeigen folgendes Ergebnis: Die Dipolmomente der Alkohole *n*-Propanol, Isopropanol, *n*-Butanol, Isobutanol, Tertiärbutanol sind bis auf kleine, hier unwesentliche Differenzen gleich, insbesondere auch die Momente der isomeren Alkohole untereinander, also von *n*- und Isopropanol einerseits, *n*-, Iso- und Tertiärbutanol andererseits. Bei den Estern liegen die Dinge jedoch anders. Man findet dort, dass die Dipolmomente derjenigen Ester, die in α-Stellung nicht verzweigt sind, verschieden von den Momenten ihrer Isomeren mit Verzweigung in α-Stellung sind; der Unterschied beträgt übereinstimmend — Essigsäure-*n*-propylester zu Essigsäureisopropylester bzw. Essigsäure-*n*-butylester zu Essigsäuretertiärbutylester — $0{\cdot}07 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

[1]) HENRY, Rec. Trav. chim. **26**, 444. 1907. [2]) KELLAS, Z. physikal. Ch. **24**, 244. 1897. [3]) PERKIN, J. chem. Soc. London **55**, 546. 1889.

Tabelle 20.

Bezeichnung	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$
n-Propanol	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	$1{\cdot}65_7$ [1] [2]
Isopropanol	$(CH_3)_2\,H{>}C-OH$	$1{\cdot}69_9$
Essigsäure-*n*-propylester	$CH_3-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH_3$	$1{\cdot}78_2$ [1]
Essigsäureisopropylester	$(CH_3)_2\,H{>}C-O-C(=O)-CH_3$	$1{\cdot}85_1$
n-Butanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$1{\cdot}66_0$ [1] [2]
Isobutanol	$(CH_3)_2{>}CH-H_2C-OH$	
Tertiärbutanol	$(CH_3)_3{>}C-OH$	$1{\cdot}66_1$
Essigsäure-*n*-butylester	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH_3$	$1{\cdot}84_1$ [1]
Essigsäureisobutylester	$(CH_3)_2{>}CH-CH_2-O-C(=O)-CH_3$	$1{\cdot}85_4$ [1]
Essigsäuretertiärbutylester	$(CH_3)_3{>}C-O-C-CH_3$	$1{\cdot}91_2$

Diese Differenz ist nicht gross, übersteigt aber doch deutlich die Grenzen der Messfehler: Verzweigung in α-Stellung verursacht also offensichtlich in beiden Fällen bereits eine schwache Aufrichtung der Teilmomente in der $C(=O)-O-R$-Gruppe. Das Auftreten einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments ist in beiden Fällen unbedingt zu erwarten. Noch stärker müsste dieser Effekt der Aufrichtung bei Estern von Alkoholen wie etwa Triäthyl- oder Tripropylcarbinol auftreten, wo die räumliche Ausdehnung des Alkoholrestes vermehrt zur Geltung kommen wird.

[1]) Messungen von K. L. Wolf und J. W. Gross, siehe vorhergehende Arbeit Z. physikal. Ch. (B) **14**, 305. 1931. [2]) Messungen von J. B. Miles, Physic. Rev. (2) **34**, 964. 1929.

In der Reihe der in Tabelle 21 zusammengefassten Ester von *l*-Menthol und *l*-Borneol zeigt sich ebenso wie bei den Estern von normalen aliphatischen Alkoholen[1]) ein stetiges Abnehmen des Dipolmoments mit wachsender Länge des Säurerestes[2]). Es fällt fernerhin auf, dass von der Essigsäure ab die Menthylester generell kleineres Dipolmoment aufweisen als die Ester des Borneols. Dies ist eventuell als, wenn auch schwache, so doch reelle Äusserung der im Borneol herrschenden Ringspannung anzusehen.

Tabelle 21.

Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$	Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$
1-Menthol	$1{\cdot}57_6 \pm 0{\cdot}03$	1-Borneol	$1{\cdot}56_1 \pm 0{\cdot}02$
Ameisensäurementhylester	$2{\cdot}05_6 \pm 0{\cdot}03$	Ameisensäurebornylester	$2{\cdot}04_0 \pm 0{\cdot}01$
Essigsäurementhylester . .	$1{\cdot}82_6 \pm 0{\cdot}03$	Essigsäurebornylester . .	$1{\cdot}86_7 \pm 0{\cdot}02$
Propionsäurementhylester.	$1{\cdot}77_5 \pm 0{\cdot}015$	Propionsäurebornylester	$1{\cdot}84_2 \pm 0{\cdot}05$
Buttersäurementhylester .	$1{\cdot}66_4 \pm 0{\cdot}015$	Buttersäurebornylester .	$1{\cdot}78_4 \pm 0{\cdot}015$

Bei Vergleich der nicht substituierten aromatisch-aliphatischen Ester, d. h. von Benzoesäuremethyl- und äthylester und der mit ihnen isomeren Essigsäure- und Propionsäurephenylester, fällt der erhebliche Unterschied der Momente zwischen den Isomeren auf, der offensichtlich dadurch bedingt ist, dass im einen Falle der negative Sauerstoff, im anderen Falle der positive Kohlenstoff am Benzolring steht (verschiedene Bindungsmomente $O{-}C_{\text{aliph}}$ gegen $O{-}C_{\text{arom}}$ bzw. $C_{\text{aliph}}{-}C_{\text{aliph}}$ gegen $C_{\text{arom}}{-}C_{\text{aliph}}$, Induktion im Benzolring?). Dieser Unterschied äussert sich ebenso in den isomeren substituierten in Tabelle 22 aufgeführten Estern. Schwierigkeiten in der Deutung bereitet lediglich das Moment von Benzoesäurephenylester, das sich wohl in die Reihe der Benzoesäureester einfügt, nicht aber in die der Phenylester.

Der *p*-Toluylsäureester und der *p*-Kresylester ermöglichen weiterhin eine Berechnung des Winkels, unter dem das Moment gegen die Verbindungslinie des Benzolkohlenstoffatoms zu dem diesen benachbarten Atom des Substituenten in den Benzoesäureestern und Phenylestern geneigt ist. Eine Kontrolle dieser so berechneten Winkel gestattet dann die Berechnung der Momente der *o*- und *m*-Derivate mit Hilfe der in der folgenden Arbeit von O. Fuchs[3]) angegebenen all-

[1]) K. L. Wolf und J. W. Gross, loc. cit. [2]) Vgl. H. L. Donle und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 55. 1930. Die in den Tabellen 2 bis 19 obiger Arbeit nicht aufgeführten Ester von *l*-Menthol und *l*-Borneol sind bereits dort veröffentlicht. [3]) O. Fuchs, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 339. 1931.

Tabelle 22.

Bezeichnung	Strukturformel	Bruttoformel	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzoesäuremethylester .	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	$C_8H_8O_2$	$1{\cdot}83_4 \pm 0{\cdot}02$
Benzoesäureäthylester . .	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}82_9 \pm 0{\cdot}02$
Benzoesäurephenylester .	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$	$C_{13}H_{10}O_2$	$1{\cdot}81_1 \pm 0{\cdot}01$
o-Toluylsäuremethylester	CH_3 $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}015$
m-Toluylsäuremethylester	CH_3 $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}92_2 \pm 0{\cdot}015$
p-Toluylsäuremethylester	CH_3 $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$2{\cdot}04_9 \pm 0{\cdot}023$

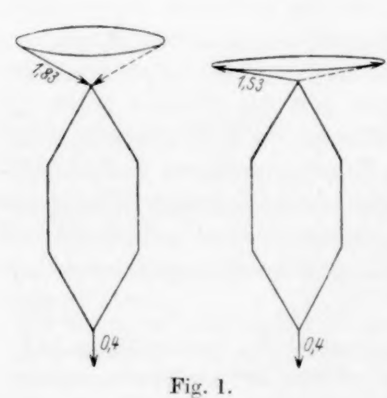


Fig. 1.

gemeinen Formel, und zwar findet man, dass in den Benzoesäureestern das Moment gegen die genannte Richtung unter 62° geneigt ist, in den Phenylestern unter 82°, wobei der Sinn der Momente in den beiden Verbindungsreihen entgegengesetzt gerichtet ist (siehe Fig. 1).

Die mittels dieser Werte berechneten Momente der *o*- und *m*-Verbindungen sind in Tabelle 23 angegeben. Die Übereinstimmung ist,

Tabelle 22.

Bezeichnung	Strukturformel	Bruttoformel	$\mu \cdot 10^{18}$
Essigsäurephenylester . .	$\text{⬡}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$C_8H_8O_2$	$1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}015$
Propionsäurephenylester	$\text{⬡}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}015$
Essigsäure-*o*-kresylester	$\overset{CH_3}{\text{⬡}}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}67_8 \pm 0{\cdot}022$
Essigsäure-*m*-kresylester	$\overset{CH_3}{\text{⬡}}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}015$
Essigsäure-*p*-kresylester	$CH_3-\text{⬡}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}52_6 \pm 0{\cdot}015$

wie ersichtlich, bei den *m*-Verbindungen sehr gut, bei den *o*-Verbindungen bestehen Abweichungen im Sinne zu kleiner Dipolmomente, die auf eine Aufhebung der freien Drehbarkeit zugunsten der stabileren Lage hinweisen.

Unter Zugrundelegung der gleichen Winkel- und Momentwerte, sind ausserdem die Momente von Terephthalsäuredimethylester und Hydrochinondiacetat (siehe Tabelle 23) wieder unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit berechnet. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gut, so dass die angegebenen Winkelungswerte hinreichend bestätigt erscheinen. Eine Berechnung von Momenten solcher komplizierteren Verbindungen ist damit immer gegeben, sobald nicht, wie bei den *o*-Verbindungen ersichtlich, Stö-

rungen der ungehinderten freien Drehbarkeit vorliegen. Umfangreicheres diesbezügliches Material soll zusammen mit den Absorptionsmessungen an den Toluylsäureestern und Kresylestern an anderer Stelle behandelt werden.

Tabelle 23.

Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$		Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$	
	ber.	beob.		ber.	beob.
Benzoesäuremethylester . . .	—	1.83_4	Essigsäurephenylester . .	—	1.52_7
o-Toluylsäuremethylester . . .	1.78	1.59_8	Essigsäure-*o*-kresylester .	1.60	1.67_8
m-Toluylsäuremethylester . .	1.96	1.92_2	Essigsäure-*m*-kresylester	1.55	1.59_8
p-Toluylsäuremethylester . .	[2.049]	2.04_9	Essigsäure-*p*-kresylester .	[1.526]	1.52_6
Terephthalsäuredimethylester	2.28	2.2	Hydrochinondiacetat . . .	2.14	2.2
Toluol	—	0.40	Toluol	—	0.40

Herrn Prof. K. L. Wolf gebührt für die Anregung zu dieser Arbeit und seine weitgehende Unterstützung während ihrer Anfertigung mein aufrichtiger Dank. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie durch Überlassung von Chemikalien und eines Teiles der verwendeten Apparaturen diese Untersuchungen ermöglichte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über eine allgemeine Formel zur Berechnung von Dipolmomenten.

Von

O. Fuchs.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 31.)

Es wird eine Formel abgeleitet, welche gestattet, aus den Momenten der Monosubstitutionsprodukte die Dipolmomente der mehrfach substituierten Moleküle zu berechnen, auch wenn die Substituenten gewinkelte, „frei drehbare" Gruppen sind.

1. In der Literatur finden sich verstreut verschiedene, für spezielle Fälle geeignete Formeln zur Berechnung von Dipolmomenten durch Vektorzusammensetzung der den einzelnen Gruppen eines Moleküls zukommenden Momente, der sogenannten Gruppenmomente. Es ist indes wünschenswert, eine allgemeinere Formel zur Verfügung zu haben, die diese Spezialfälle mit einschliesst und darüber hinaus auch auf andere Fälle Anwendung finden kann. Eine solche Formel soll im folgenden abgeleitet werden. Dieser Ableitung liegen die beiden Annahmen zugrunde, dass die Gruppen sich gegenseitig nicht beeinflussen und dass, falls es sich um gewinkelte Gruppen handelt, diese — nach der Ausdrucksweise der Stereochemie — als „frei drehbar" angesehen werden können, d. h., dass jede Lage der Gruppen zueinander mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert sein kann. Wieweit diese Voraussetzungen in jedem einzelnen Falle zutreffen, ersieht man aus der Abweichung der so berechneten von den gemessenen Momentwerten.

2. Vor der Ableitung der Formel soll zunächst erläutert werden, was unter dem Gruppenmoment und Winkel der freien Drehbarkeit verstanden wird. Betrachten wir z. B. das Chlorbenzol. Hier kommt sowohl dem Cl gegenüber dem Benzolrest, als auch dem Benzolrest selbst bzw. der in para-Stellung zum Cl stehenden C_{ar}–H-Gruppe ein bestimmtes Moment zu. Die algebraische Summe beider Momente ist das Gesamtmoment von C_6H_5Cl, das zu $1{\cdot}55 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. gemessen wurde. Nun ist zwar das Moment der C_{ar}–H-Bindung (Bindungsmoment) nicht bekannt. Werte, die bisher hierfür angwandt wur-

den, sind mit Willkür behaftet[1]); seine Kenntnis ist aber auch, wie unten (Abschn. 4) noch gezeigt wird, zur Momentberechnung gar nicht erforderlich. Wir verzichten daher von vornherein auf eine solche Zerlegung und wählen für das Gruppenmoment einer Gruppe jeweils das der Monoverbindung[2]).

Analog ist es mit dem Winkel, den eine gewinkelte, frei drehbare Gruppe mit dem ihr zuzuordnenden Benzoldurchmesser bildet. An Sauerstoff z. B. nimmt man meistens einen Winkel von 110° an. Dieser Winkel ist jedoch offenbar leicht veränderlich[3]). Um jede Willkür auszuschalten, sollen daher bestimmte Winkelwerte a priori nicht festgesetzt werden. Die Winkel werden vielmehr bei den Benzolderivaten auf Grund der Vektorzusammensetzung bekannter Gruppenmomente aus den para-Diderivaten berechnet, wie ebenfalls in Abschn. 4 an einem Beispiel gezeigt wird[4]).

3. Der Gang der Ableitung der gewünschten Formel soll an dem Beispiel, dass das Molekül zwei gewinkelte Gruppen mit den Gruppenmomenten a und b enthält, skizziert werden.

In Fig. 1 seien a und b die diese Gruppenmomente darstellenden Vektoren. Sie seien um die Achsen a_2 bzw. b_2, die den Winkel ω miteinander bilden, frei drehbar, und mögen mit diesen die Winkel α und β bilden. a und b werden in die beiden Komponenten a_1, a_2 bzw. b_1, b_2 zerlegt. Die Vektorsumme von a_2 und b_2 sei g. Wegen der ungehinderten Rotation von a_1 und b_1 können diese beiden Komponenten verschiedene Lagen zu der durch a_2 und b_2 festgelegten Ebene einnehmen. Die Bahnebenen von a_1 und b_1 stehen senkrecht zu dieser Ebene.

In Fig. 1 ist angenommen, a_1 und b_1 fielen beide in die $(a_2 b_2)$-Ebene. In das Molekül werde jetzt ein räumliches Koordinatensystem

---

[1]) So setzen z. B. Eucken und Meyer die Bindungsmomente $C_{ar} - H = 0$; $C_{al} - H = 0{\cdot}40$; $C_{ar} - C_{al} = 0$. Näheres hierzu siehe in dem Artikel „Sterischer Bau und elektrische Eigenschaften" von K. L. Wolf und O. Fuchs in dem von Freudenberg herausgegebenen Handbuch der Stereochemie. Wien 1931.

[2]) In diesem Falle ist also bei einfachen Benzolderivaten, wie dem Monochlorbenzol, der Zahlenwert des so definierten Gruppenmoments gleich dem von Eucken und Meyer angegebenen Bindungsmoment.

[3]) Siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit.

[4]) Dabei handelt es sich nicht um Winkel bestimmter Valenzen, sondern um die Winkel, die den Kegelmantel definieren, auf dem man sich das gesamte Gruppenmoment — also etwa beim Anisol das Gesamtmoment des Moleküls — gedreht denken kann, falls die drehbare polare Gruppe mit einem bestimmten, vom Gesamtmoment verschiedenen Moment um die Achse der „freien Drehbarkeit" rotiert.

gelegt, dessen Ursprung im Punkt Null liegt, und zwar so, dass die z-Achse mit der Richtung von g zusammenfällt und die $(a_2 b_2)$-Ebene in der (xz)-Ebene liegt. Die Winkel, den die Bahnebene von a_1 bzw. b_1 mit der (zy)-Ebene bilden, seien mit γ bzw. δ bezeichnet; sie können aus dem von a_2, b_2 und g gebildeten Dreieck in Fig. 1 berechnet werden.

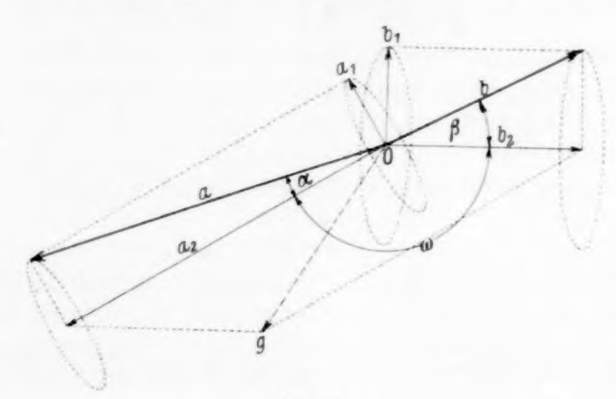


Fig. 1.

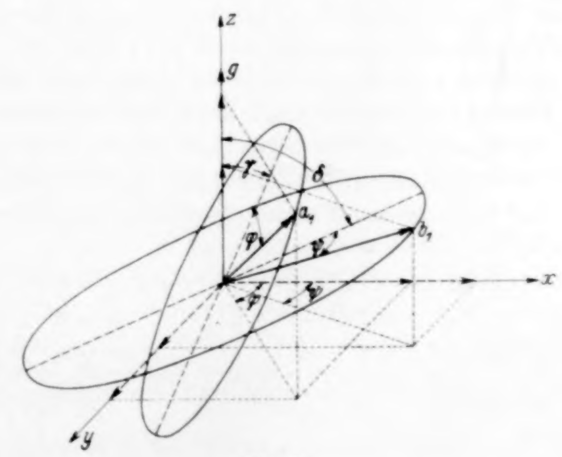


Fig. 2.

Fig. 2 stellt den Fall dar, dass a_1 um den Winkel φ und b_1 um den Winkel ψ aus der eben definierten (xz)-Ebene herausgedreht sind. Für diesen Fall sind die drei Vektoren a_1, b_1 und g zusammenzusetzen. Die Projektionen dieser Vektoren auf die x- bzw. y- bzw. z-Achse sind:

	x	y	z
a_1	$a_1 \sqrt{1-\cos^2\gamma\cos^2\varphi}\cos\varphi$	$a_1 \sqrt{1-\cos^2\gamma\cos^2\varphi}\sin\varphi$	$a_1 \cos\gamma\cos\varphi$
b_1	$b_1 \sqrt{1-\cos^2\delta\cos^2\psi}\cos\psi$	$b_1 \sqrt{1-\cos^2\delta\cos^2\psi}\sin\psi$	$b_1 \cos\delta\cos\psi$

Auf der z-Achse liegt ferner der Vektor

$$g = \sqrt{a_2^2 + b_2^2 + 2\, a_2 b_2 \cos\omega}.$$

Daraus berechnet sich der resultierende Vektor m der drei Vektoren a_1, b_1 und g. Lässt man nun a_1 und b_1 in der angegebenen Weise rotieren (φ und ψ variabel), während g festgehalten wird, so besitzt m für jeden Wert von φ und ψ einen anderen Wert. Im Mittel ergibt sich hieraus ein Dipolmoment μ, dessen Quadrat gegeben ist durch:

$$\mu^2 = \frac{\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} m^2 \, d\varphi \, d\psi}{\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \, d\psi}.$$

Indem man in diesen Ausdruck den Wert von m einsetzt, folgt nach Ausführung der Integration:

$$\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + 2\, a b \cos\alpha \cos\beta \cos\omega}. \tag{1}$$

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, gilt diese Formel für gleiche Vorzeichen[1]) der beiden Gruppenmomente (z. B. Cl und NO_2). Bei ungleichen Vorzeichen (z. B. CH_3 und Cl) ist an Stelle von b der Wert $(-b)$ zu setzen. Formel (1) gestattet dann die Vektorzusammensetzung bei beliebigen Substanzen mit zwei beliebigen polaren Gruppen. Aus ihr ergeben sich leicht die folgenden Spezialfälle für Benzolderivate:

I. a, b, $\alpha = 0$, $\beta = 0$ (zwei nicht gewinkelte, sonst beliebige Substituenten).

1. $\omega = 60^\circ$ (ortho): $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + ab}$; wenn $a = b$, so $\mu = a\sqrt{3}$.
2. $\omega = 120^\circ$ (meta): $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - ab}$; „ $a = b$, „ $\mu = a$.
3. $\omega = 180^\circ$ (para): $\mu = a - b$; „ $a = b$, „ $\mu = 0$.

II. a, b, α, $\beta = 0$ (ein gewinkelter und ein nichtgewinkelter Substituent).

1. $\omega = 60^\circ$ (ortho): $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\alpha}$.
2. $\omega = 120^\circ$ (meta): $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - ab\cos\alpha}$.
3. $\omega = 180^\circ$ (para): $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - 2\,ab\cos\alpha}$.

---

[1]) Wobei die Vorzeichen, wie üblich, angeben sollen, mit welchem Pol das Moment vom Benzolring weggerichtet ist. Zuordnung von — zu dem Gruppenmoment in Monochlorbenzol heisst also, dass der negative Pol des Dipolmoments nach der Seite des Cl hinweist.

III. a, b, α, β (zwei bezüglich Grösse und Winkel voneinander verschiedene, gewinkelte Substituenten).

1. $\omega = 60^\circ$ (ortho) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a\sqrt{2 + \cos^2\alpha}$.

2. $\omega = 120^\circ$ (meta) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a\sqrt{2 - \cos^2\alpha}$.

3. $\omega = 180^\circ$ (para) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a \cdot \sin\alpha\sqrt{2}$.

Bei Molekülen, die mehr als zwei charakteristische Gruppen enthalten, verläuft die Berechnung des resultierenden Gesamtmoments ganz analog wie oben. So ergibt sich für die Zusammensetzung der drei gewinkelten, frei drehbaren Gruppen a, b und c mit den Winkeln der freien Drehbarkeit (bez. wie oben auf die Momente) α, β und γ, wenn die zugehörigen Drehachsen in einer Ebene liegen und die Winkel zwischen der Achse von a und der von b bzw. von a und c mit ω_{ab} bzw. ω_{ac} bezeichnet werden, die Beziehung:

$$\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ab\cos\alpha\cos\beta\cos\omega_{ab} + 2ac\cos\alpha\cos\gamma\cos\omega_{ac} + 2bc\cos\beta\cos\gamma\cos(\omega_{ab} + \omega_{ac})}. \quad (2)$$

Bezüglich des Vorzeichens gilt das gleiche wie oben.

4. An Hand von Gleichung (1) und (2) sollen die Momente[1]) von o- und m-Kresylmethyläther, von Brenzkatechin-, Resorcin- und Hydrochinondimethyläther und von Phloroglucintrimethyläther (1, 3, 5) berechnet werden. Die Gruppenmomente von CH_3 und OCH_3 sind $+0{\cdot}40$ bzw. $+1{\cdot}23$. CH_3 ist nichtgewinkelt; der Winkel der freien Drehbarkeit für das Moment im Anisol ergibt sich durch Anwendung der Formel II, 3 auf p-Kresylmethyläther, dessen Moment zu 1·21 gemessen ist, zu 78°. Damit berechnen sich die folgenden Momente (Reihenfolge wie oben): 1·33 (gemessen 1·0); 1·25 ($1{\cdot}1_7$), 1·76 ($1{\cdot}3_1$), 1·72 ($1{\cdot}5_9$), 1·70 ($1{\cdot}7_5$) und 2·08 (1·8). Wie man aus dem Vergleich der berechneten und gemessenen Momente erkennt, besteht bei den o-Verbindungen wie bei dem Triderivat je ein Unterschied von etwa 0·3, der immer in dem Sinne liegt, dass die beobachteten Werte zu klein erscheinen, was auf eine Abstossung der CH_3-Gruppen untereinander hinweist. Bei den m-Verbindungen macht sich ein Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Werten eben bemerkbar,

[1]) Die Momentwerte sind angegeben in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit.

während bei den p-Verbindungen die Abweichungen vollkommen innerhalb der durch die Messfehler gegebenen Grenzen bleiben. Genau so wie bei den als Rechenbeispiel gewählten obigen Substanzen liegen die Verhältnisse, wenn man ein grösseres Material mit gewinkelten Substituenten betrachtet, ganz allgemein[1]). Die Abweichungen in o-Stellung, die immer zu kleine beobachtete Werte erkennen lassen, sind dabei offenbar weniger auf den sogenannten o-Effekt als vielmehr auf eine Bevorzugung der energieärmeren unter den bei freier Drehbarkeit möglichen Lagen zurückzuführen[2]).

5. Die Rechnungen hätten auch anders durchgeführt werden können. Angenommen, der Sauerstoffwinkel im Anisol sowie das Moment der Gruppe $O-CH_3$ seien einzeln bekannt[3]). Sie seien mit α' und a' bezeichnet, während das Moment von

H H
H— —O,
H H

das gegeben ist durch die algebraische Summe der Bindungsmomente $C_{ar}-H$ und $C_{ar}-O_{\text{Äther}}$, gleich d sei. Der Zusammenhang zwischen diesen Grössen sowie den oben benutzten Werten $a = 1{\cdot}23$ und $\alpha = 78°$ ist nach Fig. 3 durch folgende Beziehungen gegeben:

Fig. 3.

$$a = \sqrt{a'^2 + d^2 - 2\,a'd\cos\alpha'}$$

und

$$\cos\alpha = \frac{a'\cos\alpha' - d}{\sqrt{a'^2 + d^2 - 2\,a'd\cos\alpha'}}.$$

[1]) Grösseres Material siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit., sowie die voranstehende Arbeit von H. L. Donle (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 326. 1931). [2]) Wie wenig ein sogenannter o-Effekt bei nichtgewinkelten Gruppen sich oft äussert, siehe z. B. in der nachfolgenden Arbeit von K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 346. 1931. [3]) Für α' den Wert 110° zu setzen und a' etwa aus dem Momentwert von Dimethyl- oder Diphenyläther zu berechnen, ist willkürlich und führt, wenn man die Momente der anderen Äther mit in die Betrachtung zieht, auch sehr schnell auf Widersprüche. Näheres siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit.

Für Resorcindimethyläther ergäbe sich hiermit nach III, 2:

$$\mu = \sqrt{a'^2 + a'^2 \sin^2 \alpha' + 2\,a'd \cdot \cos \alpha' + d^2}.$$

Der gleiche Ausdruck folgt aber auch, wenn man die Berechnung mit a', α' und d ähnlich wie in Abschn. 2 durchführt. [An Stelle von a_1 tritt $a'_1 = a' \sin \alpha'$ und für g ist $(a' \cos \alpha' - d)$ zu setzen.] Dies besagt, dass die Kenntnis von d, wie eingangs betont, nicht erforderlich ist und dass die Gruppenmomente und Winkel der freien Drehbarkeit in der oben definierten Weise, die alle Willkür ausschliesst, benutzt werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse in allen anderen Fällen.

Herrn Prof. K. L. Wolf sage ich für die Diskussion bei obigen Berechnungen meinen besten Dank.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über die Dipolmomente von Chlortoluolen und Tolunitril.

Von

K. L. Wolf und H. G. Trieschmann.

(Eingegangen am 1. 9. 31.)

Es werden Messungen der Dipolmomente von *o*-, *m*- und *p*-Chlortoluol und von *o*-Tolunitril mitgeteilt. Die beobachteten Werte stimmen mit den berechneten überein.

Bei der Durchsicht der Dipolmomente von disubstituierten Benzolderivaten mit nicht gewinkelten Substituenten fällt auf, dass die gemessenen[1]) Dipolmomente bei den drei isomeren Chlortoluolen mit den auf Grund vektorieller Zusammensetzung errechneten verhältnismässig schlecht übereinstimmen. Es schien deshalb ratsam, die Momente der genannten Substanzen mit möglichster Genauigkeit erneut zu bestimmen. Ausserdem sollte ein weiteres Beispiel für substituierte Nitrile mit nichtgewinkeltem zweitem Substituenten gemessen werden, da in der Literatur[2]) bezüglich der Nitrilgruppe unwahrscheinliche Angaben zu finden sind. Es wurde Tolunitril gewählt, da an diesem gleichzeitig geprüft werden konnte, ob — ähnlich wie beim *o*-Chlortoluol und anderen *o*-Verbindungen, bei denen der zweite Substituent die CH_3-Gruppe ist — ein messbarer Orthoeffekt nicht auftritt.

Die Messungen wurden ausgeführt mit der in der Arbeit von K. L. Wolf und J. W. Gross[3]) beschriebenen Apparatur. Die Bezeichnungen sind ebenfalls dieselben wie dort. Alle zur Messung verwandten Substanzen waren optisch rein.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 bis 5, die Momente selbst zusammen mit den auf Grund einfacher vektorieller Zusammensetzung (alle Gruppenmomente nichtgewinkelt) errechneten Werten in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 1. Benzol.

$\varepsilon = 2{\cdot}280$	$n_\infty = 1{\cdot}47480$	$\varrho = 0{\cdot}87652$
$P_2 = 26{\cdot}630$	$P''_{El_2} = 25{\cdot}060$	

1) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) 2, 10. 1929.
2) L. Bergmann, E. Engel und S. Sandor, Z. physikal. Ch. (B) 10, 397. 1930.
3) K. L. Wolf und J. W. Gross, Z. physikal. Ch. (B) 14, 322. 1931.

Tabelle 2[1]. *o*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·05637	2·4435	0·89080	1·47685	29·458	25·614	76·70	34·55	42·16
2	0·04750	2·4183	0·88850	1·47670	29·030	25·540	77·13	34·85	42·28
3	0·03677	2·3865	0·88594	1·47615	28·436	25·381	75·73	33·39	42·34
4	0·02392	2·3487	0·88252	1·47588	27·835	25·308	76·98	34·78	42·19
5	0·01292	2·3170	0·87972	1·47547	27·283	25·200	77·22	34·83	42·38

$_0P'_1 + P''_{UR_1} = 42·0 \pm 1$ $\mu' = 1·41_4 \pm 0·02$

$P''_{UR_1} = 5·2$

$_0P'_1 = 36·8 \pm 1$ $\boldsymbol{\mu = 1·32_4 \pm 0·02}$

Tabelle 3. *m*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·02124	2·3820	0·88101	1·47523	28·306	25·280	105·55	34·74	70·8
2	0·01582	2·3564	0·87996	1·47513	27·886	25·223	106·08	34·45	71·6
3	0·01327	2·3450	0·87940	1·47506	27·735	25·230	109·99	34·79	73·2
4	0·00839	2·3193	0·87832	1·47495	27·284	25·160	104·69	35·29	69·4
5	0·00651	2·3130	0·87812	1·47492	27·167	25·136	109·07	34·41	74·6

$_0P'_1 + P''_{UR_1} = 73·0 \pm 3$ $\mu' = 1·86_4 \pm 0·04$

$P''_{UR_1} = 5·4$

$_0P'_1 = 67·6 \pm 3$ $\boldsymbol{\mu = 1·79_4 \pm 0·04}$

Tabelle 4. *p*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·04246	2·507	0·88670	1·47600	30·204	25·481	110·8	34·64	76·16
2	0·03341	3·458	0·88454	1·47585	29·459	25·397	111·3	34·68	76·60
3	0·03037	2·442	0·88385	1·47560	29·209	25·360	111·5	34·47	77·08
4	0·02039	2·390	0·88150	1·47555	28·385	25·270	112·7	34·67	78·07
5	0·01859	2·380	0·88100	1·47550	28·231	25·254	112·9	34·69	78·20
6	0·01378	2·353	0·87990	1·47540	27·810	25·205	112·5	34·57	77·96
7	0·00936	2·330	0·87882	1·47530	27·444	25·164	113·4	34·51	78·95

$_0P'_1 + P''_{UR_1} = 79·5 \pm 1$ $\mu' = 1·94_6 \pm 0·015$

$P''_{UR_1} = 5·2$

$_0P'_1 = 74·3 \pm 1$ $\boldsymbol{\mu = 1·88_1 \pm 0·015}$

[1] Die Momentwerte sind in Tabelle 2 bis 5 in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit angegeben.

Tabelle 5. *o*-Tolunitril.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·02054	2·7229	0·87993	1·47595	32·689	25·272	321·6	34·66	286·9
2	0·01683	2·6393	0·87925	1·47580	31·629	25·238	323·7	34·81	288·8
3	0·01112	2·5170	0·87845	1·47540	30·003	25·173	329·9	33·81	296·0
4	0·00707	2·4293	0·87774	1·47535	28·792	25·138	332·7	34·10	298·6

$_0P'_1 + P_{UR_1} = 304·5 \pm 2$ $\mu' = 3·81_2 \pm 0·01$

$P''_{UR_1} = 5·2$

$_0P'_1 = 299·3 \pm 2$ $\mu = \mathbf{3·77_5 \pm 0·01}$

Tabelle 6.

Substanz	$\mu\,10^{18}$	
	ber.	beob.
Toluol	—	0·40 ± 0·05
Chlorbenzol . .	—	1·55 ± 0·05
Benzonitril . .	—	3·90 ± 0·05
o-Chlortoluol .	1·39	$1·32_4$ ± 0·02
m-Chlortoluol	1·78	$1·79_4$ ± 0·04
p-Chlortoluol .	1·94	$1·88_1$ ± 0·015
o-Tolunitril . .	3·72	$3·77_5$ ± 0·01

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Momenten ist, wie Tabelle 6 zeigt, in allen vier Fällen vollauf befriedigend. Bezüglich der Nitrilgruppe spricht die Messung am *o*-Tolunitril zusammen mit den anderweitig bekannten[1]) Momentwerten von *p*-Brombenzonitril und *o*-Chlorbenzonitril (beobachtet 2·64, berechnet 2·40 bzw. 4·75 und 4·84) dafür, dass das Moment der CN-Gruppe in der Ebene des Benzols liegt [Momentrichtung ist Richtung der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome, negativer Pol liegt aussen[2])]. Da auch beim *p*-Nitranilin die Abweichung von der Vektorzusammensetzung wesentlich geringer ist[3]), als es auf Grund einer ersten Messung von Højendahl den Anschein hatte, gewinnt man allgemein den Eindruck, dass Abweichungen von der Vektorzusammen-

[1]) L. Bergmann, E. Engel und S. Sandor, loc. cit. O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) Der bei Bergmann, Engel und Sandor gezogene Schluss bezüglich einer anderen Lage des Moments der Nitrilgruppe stützt sich offenbar auf Effekte, die kaum die Messfehler übersteigen. Das dort als Beweisstück angeführte *p*, *p'*-Dicyandiphenyl ist unter der angegebenen Literaturstelle nicht zu finden. [3]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 203. 1931.

setzung in den Fällen, in denen gewinkelte Substituenten nicht vorhanden sind, eine geringere Rolle spielen, als man eine Zeitlang zu glauben geneigt war. Wir haben deshalb eine Neuberechnung der Momente der Di- und Triderivate im Sinne der Arbeit von HERZFELD und SMALLWOOD[1]) auf Grund genaueren Messmaterials, das — wo nötig — noch ergänzt werden soll, in Angriff genommen, über deren Ergebnisse später berichtet werden soll.

[1]) K. F. HERZFELD und H. M. SMALLWOOD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über die elektrischen Momente der Nitrohalogenbenzole.

Von

Hermann Lütgert.

(Eingegangen am 3. 9. 31.)

Es werden die Gesamtpolarisationen der isomeren Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodbenzole bei je zwei Temperaturen gemessen. Auf Grund dieser Messungen werden die Atompolarisationen, allerdings nur sehr roh, abgeschätzt und die elektrischen Momente berechnet.

Von den Momenten der Nitrohalogenbenzole sind bisher nur die der Nitrochlorbenzole von WALDEN und WERNER[1]) einerseits und von HØJENDAHL[2]) andererseits, und das des *p*-Nitrobrombenzols von HØJENDAHL[2]) veröffentlicht worden. Die noch vorhandene Lücke wurde mit den Versuchen, über die hier berichtet werden soll, durch die Messung der noch fehlenden Nitrobrombenzole und der Nitrojodbenzole verkleinert. Gleichzeitig wurden die Momente der bereits gemessenen Körper nochmals bestimmt, da die erwähnten vorliegenden Werte zum Teil Diskrepanzen aufweisen.

Um die Grösse der Atompolarisation, die von vielen Autoren bei der Berechnung der Momente vernachlässigt wird, wenigstens abschätzen zu können, wurden die Messungen bei zwei Temperaturen (25° und 65·4° bzw. 62·1°) durchgeführt. Die daraus für den temperaturunabhängigen Teil der Polarisation zu berechnenden Werte sind natürlich sehr roh, da bei der erforderlichen Extrapolation auf unendliche Temperatur die vorhandenen Fehler auf das 15fache anwachsen. Dennoch ist es auf diese Weise doch möglich, statt der sonst ziemlich allgemein üblichen Angabe des grösstmöglichen Wertes für das Moment, mit einem gewissen Fehlerbereich etwas über den wahrscheinlichsten Wert auszusagen[3]).

Die Messungen wurden in der bereits früher beschriebenen[4]) Apparatur durchgeführt. Dabei wurde, nachdem der Kondensator mit reinem Benzol gefüllt und eingespielt worden war, die Lösung durch zwei- bis dreimalige Zugabe von gewogenen Substanzmengen

[1]) WALDEN und WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929. [2]) HØJENDAHL, Physikal. Z. **30**, 394. 1929. [3]) Es wird leider nicht immer mit genügender Deutlichkeit darauf hingewiesen, dass es sich bei den meisten für elektrische Momente angegebenen Werten infolge der Vernachlässigung der Atompolarisation um die grösstmöglichen Werte handelt. [4]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 29. 1931.

mehr und mehr konzentriert und jedesmal gemessen. So wurden bei jeder Temperatur und von jedem Körper zwei bis drei Messreihen aufgenommen und auf Übereinstimmung und linearen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten-Konzentrationskurve geprüft. Wenn dabei bei höherer Konzentration ein Abweichen vom linearen Verlauf der Kurve durch mehr als einen Messpunkt belegt ist, so ist das bei den Ergebnissen vermerkt worden. Diese Punkte sind zur Auswertung später nicht mehr verwandt worden. Die Genauigkeit der Messungen beträgt ±0·03% für die DK. Wie dieser Fehler die Polarisation je nach ihrer Grösse und bei verschiedenen Konzentrationen beeinflusst, ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen[1]).

Fehler der Gesamtpolarisation in Prozent.

Molenbruch	Polarisation		
	100	200	400
0·001	14	7	3·5
0·002	7	3·5	1·8
0·004	3·5	1·8	0·9
0·008	1·8	0·9	0·5

Bei der Berechnung der Gesamtpolarisation durch Bildung des Mittelwertes wurden die Einzelwerte dementsprechend mit Gewichten belegt, die der Konzentration proportional waren[2]).

Ergebnisse.

Extrapoliert man mittels der für die Gesamtpolarisation erhaltenen Werte auf den temperaturunabhängigen Teil der Polarisation (Elektronen- und Atompolarisation), so erhält man folgende Werte:

$C_6H_4NO_2$.

	Cl	*Br*	*J*
o	18 ± 35	8 ± 50	50 ± 40
m	24 ± 30	64 ± 38	26 ± 33
p	51 ± 22	7 ± 43	[3])
	Für die Elektronenpolarisation berechnet man für die drei Isomeren		
	37·6	40·5	45·5

[1]) Siehe Weissberger und Sängewald, Physikal. Z. **30**, 797. 1929. — Dabei wurde Sorge getragen, dass die Fehler in der Dichtebestimmung keinen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis hatten. Sie wurde mit einer Genauigkeit von ± 0·01 bestimmt. [2]) Siehe A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 312. 1931. [3]) *p*-Nitrojodbenzol ist in Benzol bei 25° sehr schwer löslich. Auf die Bestimmung der Polarisation bei dieser Temperatur wurde daher verzichtet.

Diese Ergebnisse erlauben es nicht, über die Grösse der Atompolarisation mehr als nur ganz rohe Annahmen zu machen. Man kann nur vermuten, dass sie für alle gemessenen Nitrohalogenide des Benzols nicht sehr verschieden sein wird, und zwar müssen die Werte alle zwischen 0 und 20 liegen. Da man auf jeden Fall mit einem endlichen Wert für die Atompolarisation wird rechnen müssen, so kommt man bei der Berechnung der Momente den Verhältnissen wohl am nächsten, wenn man diesen Wert in allen Fällen mit 10 ansetzt, und der dieser Grösse anhaftenden Unsicherheit sowie der relativ kleinen Unsicherheit der Gesamtpolarisation (etwa ± 3) durch eine Fehlerbreite von ± 10 für die Orientierungspolarisation Rechnung trägt. Die unter diesen Voraussetzungen errechneten Momente, die sicher einen sehr grossen Grad von Wahrscheinlichkeit haben, sind nachfolgend zusammengestellt worden. Dazugefügt sind die von WALDEN und WERNER und die von HØJENDAHL gefundenen Werte sowie die Werte, die unter der Annahme der normalen Valenzwinkel auf Grund der Einzelmomente von 3·8 für NO_2 an Benzol gebunden und 1·5 (1·2) für Halogen an Benzol gebunden durch Vektoraddition errechnet wurden[1]):

$C_6H_4NO_2$.

	Cl			*Br*		*J*	Berechnet
	LÜTGERT	WALDEN u. WERNER	HØJENDAHL	LÜTGERT	HØJENDAHL	LÜTGERT	
o	3·96 ± 0·06	3·78	4·25	3·98 ± 0·06	—	3·66 ± 0·07	4·7 (4·5)
m	3·12 ± 0·08	3·18	3·38	3·17 ± 0·08	—	3·22 ± 0·09	3·3 (3·35)
p	2·34 ± 0·1	2·36	2·55	2·45 ± 0·1	2·53	2·63 ± 0·12	2·3 (2·6)

Die Übereinstimmung mit den Werten von WALDEN und WERNER ist ausgezeichnet. Die Werte von HØJENDAHL sind wohl alle etwas zu hoch.

Zwei Folgerungen kann man aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit den berechneten Werten ziehen:

1. Die Annahme, dass sich die Teilmomente zweier Substituenten am Benzol in 1·3- und 1·4-Stellung gegenseitig nicht irgendwie beeinflussen, ist für die Nitrohalogenbenzole in erster Näherung berechtigt.

[1]) Der Faktor 10^{-18} ist hier der Einfachheit halbegr wegelassen worden.

2. Die Abweichung der Momente 1·2 disubstituierter Benzole von den berechneten Werten kann nicht allein eine Folge der Raumerfüllung sein, denn es müssten sich in diesem Fall in den Momenten der *o*-Nitrohalogenbenzole Unterschiede zeigen, die aus der verschiedenen Grösse der Halogenatome herzuleiten wären, und das ist nicht der Fall.

Anmerkung bei der Korrektur: Als diese Untersuchung abgeschlossen und zum Druck gegeben worden war, erschien die Arbeit von L. TIGANIK[1]). Er veröffentlicht ebenfalls Dipolmessungen der Nitrochlor- und Nitrobrombenzole. Die von ihm gefundenen Werte liegen alle 7 bis 9% höher als die hier mitgeteilten. Dieser Unterschied ist leicht zu erklären. Der bei meinen Messungen benutzte Kondensator wurde, wie früher schon gesagt[2]) mit Gemischen von Nitrobenzol-Benzol nach Messungen von PHILIP geeicht. Auf Grund dieser Messungen berechnet man das Moment des Nitrobenzols zu $\mu \leqq 3·75$[3]). TIGANIK dagegen findet für Nitrobenzol $\mu \leqq 3·97$ d. h. 6% höher. Die Unterschiede beruhen also im wesentlichen auf verschiedenen Eichwerten für die verwandten Kondensatoren. Es wurde aber davon Abstand genommen eine Umrechnung vorzunehmen, da sich die von mir gefundenen Werte ausgezeichnet an die von WALDEN und WERNER[4]) anlehnen. Diese Autoren eichen ihren Messkondensator mit einem Aceton-Alkoholgemisch auf Grund der Messungen von DRUDE[5]). Ferner stimmt der früher von mir für Blausäure gefundene Wert sehr gut mit dem von O. WERNER überein[6]). WERNER eicht seinen Kondensator mit einem Alkohol-Benzolgemisch nach Messungen von PHILIP. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung von drei völlig unabhängig gemachten Messreihen, deren Eichungen auf ganz verschiedenen Messungen aufbauen, veranlassen dazu an den hier veröffentlichten Zahlen vorläufig festzuhalten. Es wird später hierauf noch zurückgekommen werden. Wichtig ist zunächst, dass die beiden Schlussfolgerungen über die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten durch diese Verschiedenheiten nicht berührt werden.

---

[1]) L. TIGANIK, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 30. 1931. [3]) Durch diese Bezeichnungsweise soll angedeutet werden, dass bei der Berechnung die Atompolarisation nicht berücksichtigt wurde. [4]) WALDEN und WERNER, loc. cit. [5]) Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1928. [6]) Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929.

Messungen.

o-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00184	78·193	0·87446	2·3160	27·265	368
0·00246	78·243	0·87486	2·3314	27·491	375
0·00347	78·323	0·87553	2·3560	27·848	376
0·00375	78·344	0·87573	2·3609	27·918	369
0·00482	78·436	0·87643	2·3859	28·281	369
0·00562	78·493	0·87699	2·4059	28·560	370
					$\overline{P_2} = 371$
		Temperatur 62·1°			
0·00000	78·047	0·83357	2·2045	26·823	—
0·00167	78·180	0·33470	2·2363	27·334	333
0·00313	78·297	0·83580	2·2643	27·774	330
0·00358	78·332	0·83600	2·2729	27·913	331
0·00511	78·453	0·83702	2·3031	28·383	332
0·00625	78·544	0·83781	2·3255	28·729	332
					$\overline{P_2} = 332$

m-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00165	78·179	0·87427	2·2982	27·011	252
0·00252	78·247	0·87483	2·3110	27·200	251
0·00396	78·362	0·87576	2·3325	27·520	250
0·00517	78·457	0·87657	2·3506	27·786	249
0·00630	78·548	0·87730	2·3670 [1]	28·094	247
0·00756	78·649	0·87814	2·3855 [1]	28·295	246
0·00868	78·737	0·87885	2·4019 [1]	28·533	245
					$\overline{P_2} = 250$
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00199	78·205	0·83080	2·2225	27·253	221
0·00252	78·246	0·83115	2·2285	27·351	220
0·00391	78·358	0·83203	2·2461	27·638	224
0·00496	78·441	0·83267	2·2586	27·841	223
0·00694	78·597	0·83390	2·2828	28·231	224
					$\overline{P_2} = 223$

[1]) Die letzten drei Werte für die DK weichen deutlich von der Geraden ab.

p-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
Temperatur 25·0°					
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00204	78·210	0·87460	2·2913	26·909	160
0·00357	78·330	0·87557	2·3048	27·116	161
0·00415	78·377	0·87597	2·3101	27·197	162
0·00640	78·556	0·87745	2·3295	27·492	160
0·00721	78·621	0·87798	2·3363	27·595	160
0·00892	78·756	0·87911	2·3514	27·822	160
0·01065	78·893	0·88032	2·3666	28·047	159
					$\overline{P}_2 = 160$
Temperatur 65·4°					
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00158	78·173	0·83050	2·2103	27·058	148
0·00203	78·208	0·83075	2·2130	27·105	145
0·00367	78·339	0·83175	2·2252	27·312	148
0·00408	78·372	0·83205	2·2283	27·364	148
0·00660	78·572	0·83355	2·2457	27·657	146·5
0·00667	78·576	0·83360	2·2464	27·667	147
					$\overline{P}_2 = 147$

o-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
Temperatur 25·0°					
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00106	78·178	0·87440	2·2988	27·012	380
0·00119	78·195	0·87460	2·3017	27·055	377
0·00220	78·319	0·87573	2·3250	27·399	373
0·00286	78·402	0·87652	2·3418	27·643	378
0·00300	78·418	0·87667	2·3448	27·686	376·5
					$\overline{P}_2 = 377$
Temperatur 65·4°					
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00209	78·307	0·83175	2·2383	27·507	333
0·00239	78·344	0·83210	2·2442	27·601	334
0·00364	78·498	0·83340	2·2682	27·987	334
0·00540	78·716	0·83540	2·3018	28·515	332
					$\overline{P}_2 = 333$

m-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00169	78·256	0·87515	2·2997	27·030	259
0·00190	78·283	0·87538	2·3033	27·084	262
0·00280	78·407	0·87640	2·3159	27·277	256
0·00372	78·506	0·87745	2·3304	27·488	256
0·00393	78·533	0·87770	2·3342	27·544	258
0·00535	78·709	0·87930	2·3559	27·864	256
					$\overline{P}_2 = 257$
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00156	78·240	0·83125	2·2186	27·189	234
0·00267	78·378	0·83250	2·2332	27·427	237
0·00414	78·559	0·83420	2·2514	27·720	233
0·00570	78·753	0·83600	2·2717	28·045	233
					$\overline{P}_2 = 234$

p-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00242	78·347	0·87590	2·2968	26·995	175
0·00250	78·356	0·87600	2·2976	27·007	175
0·00286	78·401	0·87640	2·3007	27·056	173
0·00301	78·411	0·87655	2·3027	27·084	175
0·00377	78·514	0·87740	2·3096	27·197	175·5
0·00462	78·618	0·87835	2·3169 [1]	27·306	171·5
0·00503	78·669	0·87882	2·3208 [1]	26·364	171·0
					$\overline{P}_2 = 174$
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00171	78·260	0·83140	2·2119	27·084	154
0·00330	78·454	0·83308	2·2240	27·289	155
0·00544	78·720	0·83538	2·2400	27·559	154·5
					$\overline{P}_2 = 155$

[1]) Die letzten beiden Werte für die DK weichen deutlich von der Geraden ab.

o-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
Temperatur 25·0°					
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00118	78·249	0·87517	2·2982	27·005	339
0·00169	78·336	0·87598	2·3090	27·167	341
0·00298	78·556	0·87810	2·3354	27·556	335
0·00341	78·630	0·87885	2·3440	27·681	333
0·00444	78·806	0·88055	2·3659	27·999	334
					$\bar{P}_2 = 335$
Temperatur 65·4°					
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00102	78·221	0·83120	2·2162	27·146	301
0·00140	78·287	0·83173	2·2220	27·243	296
0·00204	78·396	0·83275	2·2335	27·430	303
0·00261	78·493	0·83365	2·2430	27·583	302
0·00316	78·586	0·83455	2·2530	27·742	304
0·00350	78·646	0·83505	2·2574	27·816	298
					$\bar{P}_2 = 301$

m-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
Temperatur 25·0°					
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00124	78·259	0·87522	2·2932	26·934	267
0·00208	78·403	0·87658	2·3072	27·145	271
0·00372	78·683	0·87915	2·3338	27·545	271
0·00401	78·724	0·87960	2·3371	27·592	265
0·00562	79·007	0·88220	2·3647	28·002	269
					$\bar{P}_2 = 269$
Temperatur 65·4°					
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00224	78·429	0·83293	2·2276	27·342	239
0·00225	78·431	0·83293	2·2271	27·335	235
0·00395	78·723	0·83555	2·2505	27·719	242
0·00435	78·790	0·83620	2·2555	27·799	241
0·00601	79·074	0·83875	2·2772	28·151	240
0·00625	79·115	0·83915	2·2806	28·194	239
					$\bar{P}_2 = 240$

p-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
Temperatur 65·4°					
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00198	78·385	0·83258	2·2169	27·169	180
0·00226	78·434	0·83300	2·2194	27·211	180
0·00467	78·845	0·83680	2·2417	27·582	180
0·00490	78·885	0·83720	2·2441	27·620	181
0·00665	79·184	0·83985	2·2603	27·891	181
					$\overline{P}_2 = 181$

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte diese Arbeit dadurch, dass sie die Mittel für die Apparatur zur Verfügung stellte. Dafür sei ihr an dieser Stelle gedankt.

Herrn Prof. Braune habe ich zu danken für die Gastfreundschaft, die er mir in seinem Institut gewährte, und für den Anteil, den er an meinen Untersuchungen nahm.

Hannover, Physikal.-chem. Institut d. Technischen Hochschule.

Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff.

Von

H. W. Thompson und **C. F. Kearton.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 31.)

Es werden die Einflüsse verschiedener Faktoren auf den kritischen Druckbereich für die spontane Verbrennung von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen untersucht. Durch Änderung der Gefässgrösse sowie auch des Mischungsverhältnisses, wird die obere Druckgrenze merklich beeinflusst. Es wird gezeigt, dass die Reaktionsketten durch Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff oft abgebrochen werden, mit Sauerstoff aber sich weiter fortpflanzen. Offenbar dient auch die Wand als Kettenbrecher, da sie mit Schwefelkohlenstoff bedeckt ist. Ein Reaktionsmechanismus wird besprochen, in dem eine Art Peroxyd entstehen soll.

Die vor einem Jahre in dieser Zeitschrift veröffentlichte Untersuchung über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff[1]) wurde inzwischen weiter fortgesetzt. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse unserer neueren Versuche mitgeteilt werden, bei denen für jeden einzelnen Versuch trotz der damit verbundenen Unbequemlichkeit stets ein sauberes Gefäss verwendet wurde.

Die auffallendste Eigenschaft der Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffreaktion besteht darin, dass sie mit der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei niedrigen Drucken eine Ähnlichkeit aufweist[2]). Es zeigte sich nämlich, dass oberhalb von etwa 138° C ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff nur zwischen zwei Druckgrenzen zündet, ausserhalb welcher die Verbrennung kaum vor sich geht.

Dieser für die spontane Explosion kritische Druckbereich erweitert sich mit steigender Temperatur. Versuche von der Art, wie die von Alyea und Haber[3]) bei Untersuchung der Verbrennung des Wasserstoffknallgases, deuteten darauf, dass die Zündung auch in diesem Falle von der Wand ausgeht. Gemische aus Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff entflammten „ohne Wand" erst bei merklich höheren Temperaturen, als in den gewöhnlich gebrauchten Quarzgefässen.

Nun ist es in der letzten Zeit von höchstem Interesse geworden, unsere Kenntnis sowohl über den Anfang und Abbruch, wie auch über

[1]) Thompson, Naturw. **18**, 531. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 280. 1930. [2]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **122**, 610. 1929. [3]) Alyea und Haber, Naturw. **18**, 441. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 193. 1930.

die Fortpflanzung von Reaktionsketten zu erweitern. Zunächst wurde der Schwefelkohlenstoffall der Wasserstoffverbrennung vollkommen analog angesehen. Wir haben aber jetzt die Einflüsse der Gefässdimensionen, die des Mischungsverhältnisses und die des Zusatzes fremder Gase und anderer Faktoren auf diese Reaktion untersucht. Es zeigte sich, dass die beiden Fälle nicht in allen Einzelheiten parallel sind.

Die experimentelle Anordnung und die Versuchsmethode waren mit den früher beschriebenen prinzipiell identisch. Die meisten Daten wurden aus Versuchen entnommen, bei denen mit verschiedenen Gemischen gefüllte Glasrohre in ein geheiztes Ölbad eingetaucht wurden („Methode der konstanten Dichte und veränderlichen Temperatur"). Als Lichtquelle für die photochemischen Versuche wurde die unfiltrierte Strahlung einer ziemlich intensiven Quecksilberlampe benutzt.

Ergebnisse.

Der Einfluss der Gefässgrösse auf die Druckgrenzen der Explosion wurde in der Weise studiert, dass die Grenzen in verschieden weiten Gefässen ermittelt wurden. Im Falle des Wasserstoffknallgases hat man aus den allerersten Versuchen geglaubt, dass die obere Grenze von der Wand ganz unabhängig ist. Von Alyea und Haber ist aber gefunden worden, dass die Druckgrenze von der adsorbierten Gasschicht an der Wand abhängig ist; und Alyea schlug spezielle Mechanismen für die Entstehung der Ketten von der adsorbierten Gasschicht vor[1]). Neuere Versuche von Hinshelwood[2]) über die Wandreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff widersprechen aber der Alyeaschen Deutung. Demnach ist die Abhängigkeit der oberen Zündungsgrenze von den Wandbedingungen noch nicht völlig geklärt; auf jeden Fall ist dieselbe im Wasserstoff-Sauerstoffall nicht besonders ausgeprägt.

In dem Falle des Schwefelkohlenstoffs ist es jedoch sicher, dass die niedrigste Entflammungstemperatur mit Änderung der Gefässweite sich ändert, und zwar mit Verkleinerung des Gefässes verschiebt sich das ganze Explosionsgebiet nach höheren Temperaturen (Fig. 1). Ferner gibt es Hinweise darauf, dass die Kurven ABC, $A'B'C'$ und $A''B''C''$ bei abnehmender Gefässweite immer flacher werden. Obwohl dies aus der Figur nicht klar hervorgeht, genügen drei Versuchs-

[1]) Alyea, J. Am. chem. Soc. **53**, 1324. 1931. [2]) Hinshelwood, private Mitteilung, Arbeit im Druck.

reihen, den Sachverhalt darzustellen. Für diesen wurden Gefässe von 2·5, 1·0 und 0·5 cm Durchmesser verwendet. Typische Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Röhre A. 2·5 cm Durchmesser. 10 cm Länge.

Versuch Nr.	$CS_2 : 3\,O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	1. Temperatur 160° C.	
4	38	keine Explosion
3	64	Explosion
5	133·5	„
2	159	„
6	208·5	„
7	244·5	keine Explosion in 3 Min.
8	311·2	„ „ „ 3 „
1	360	„ „ „ 3 „
9	410·5	„ „ „ 3 „
	2. Temperatur 200° C.	
8	38	explodierte nach 30 Sek.
3	120·5	„ „ 10 „
1	369	„ „ 10 „
2	420	„ „ 25 „
6	432	„ „ 30 „
4	506	„ „ 1 Min.
5	656	„ „ 20 Sek.
7	935	keine Explosion in 3 Min.
9	1055	„ „ „ 3 „
	3. Temperatur 180° C.	
1	182	explodierte nach 15 Sek.
2	224	„ „ 15 „
4	286·5	„ „ 19 „
3	349	„ „ 18 „
5	398·5	„ „ 44 „
7	486	keine Explosion in 5 Min.
6	635	„ „ „ 5 „

Röhre B. 1·0 cm Durchmesser. 11 cm Länge.

Versuch Nr.	$CS_2 : 3\,O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	1. Temperatur 217° C.	
6	213	explodierte nach 12 Sek.
3	259	„ „ 12 „
4	338	„ „ 10 „
7	396	„ „ 11 „
5	441	„ „ 35 „
1	656	keine Explosion in 5 Min.
2	1161	„ „ „ 5 „

Röhre B (Fortsetzung).

Versuch Nr.	$CS_2 : 3\,O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	2. Temperatur 202° C.	
8	88	explodierte nach 1 Min. 10 Sek.
2	155	" " 30 Sek.
4	201	" " 25 "
5	266	" " 35 "
3	314	" " 30 "
7	414	keine Explosion in 5 Min.
6	563	" " " 5 "
1	653	" " " 5 "

Abgeschätzte Werte der Grenzen.

Rohr-Typus	Temperatur	Volumenverhältnis immer $1\,CS_2 : 3\,O_2$	
		Untere Grenze mm	Obere Grenze mm
A	142	—	169
	150	85	148, 186
	160	60	227
	172	—	300
	173	—	344
	180	—	442, 400
	190	—	612
	200	—	795
	210	—	870
B	172	181	187
	180	keine Explosion	keine Explosion
	185	130	—
	190	—	266, 285
	191	114	—
	200	—	395
	202	—	364
	210	—	> 500
	211	—	561
	217	—	587
	224	—	550
	235	—	800
	238	—	760
	250	—	935
	275	—	> 1095
C	224	140	280
	260	—	597
	275	—	> 1500
	290	—	> 2000

Wie aus den Tabellen zu sehen ist, wurde die untere Explosionsgrenze nur in einigen Fällen beobachtet. Dies liegt daran, dass die Beobachtung der unteren Druckgrenze mit gewissen Schwierigkeiten

verbunden ist. Bei hohen Drucken wurde das Ausbleiben der Explosion derart geprüft, dass das Gemisch, falls es nach 4- bis 5 minutigem Eintauchen in dem Ölbad nicht entflammt hat, beim Heranähern an ein Gebläse stets zündete. Dies diente als Beweis dafür, dass der Druck des Gemisches oberhalb des zur Ölbadtemperatur gehörigen Grenzdruckes lag. Bei der Bestimmung der unteren Grenze wurde aber bemerkt, dass manchmal Gemische, die im Bade nicht sichtbar zündeten, auch im Gebläse nicht entflammten. Dies kann zwei Ursachen haben: entweder, dass die Gemische im Ölbad doch

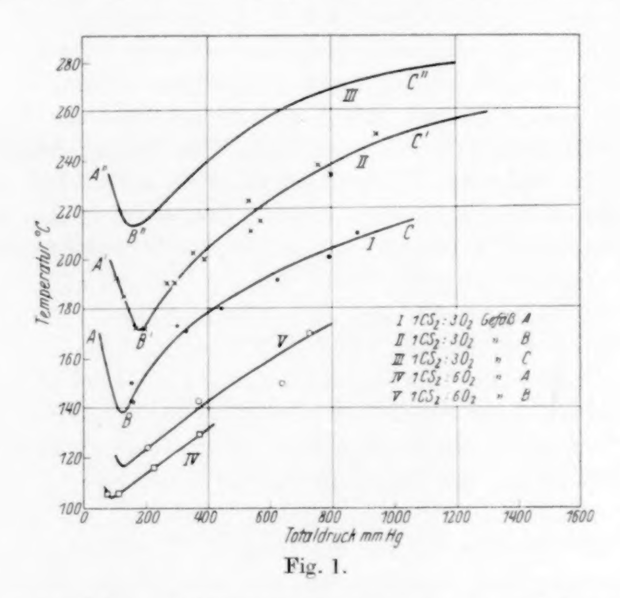


Fig. 1.

unbemerkt zündeten (dies wäre in Anbetracht der Schwachheit der Explosion durchaus möglich), oder — wir halten dies für die wahrscheinlichere Möglichkeit — die untere Druckgrenze ist fast temperaturunabhängig. Dies letztere scheint auch mit den Befunden in anderen Fällen, z. B. beim reinen Wasserstoffknallgas und auch bei Stickstoffperoxydzusatz[1]) übereinzustimmen, da diese ebenfalls eine temperaturunabhängige, untere Druckgrenze aufweisen.

Es wurden ferner Versuche von einer anderen Art ausgeführt, um genauere Werte für die untere Grenze zu erhalten. In diesen Versuchen wurden Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemische von gewünschter Zu-

[1]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 219. 1929.

sammensetzung in ein vorher evakuiertes geheiztes Gefäss eingeführt. Bei der unteren Druckgrenze sollte das Gemisch beim Hereinströmen explodieren. Diese Methode ist aber mit einer prinzipiellen Schwierigkeit verbunden, indem wegen der Induktionszeit der Explosion ein zu grosser Wert für den Explosionsdruck gemessen wird. Auch hängt die Zündung von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Tatsächlich konnte man auf diese Weise keine reproduzierbaren Messungen machen.

Hier bedarf auch ein weiterer Punkt der Erwähnung. In den engsten Rohren explodierten bei 275° C alle Gemische bei Drucken unterhalb 1500 mm, und auch vielleicht bei noch höheren Drucken. Wie schon in anderen Fällen darauf hingewiesen worden ist, muss die Kurve BC bzw. $B'C'$ und $B''C''$ bei einer bestimmten Temperatur und dem zugehörigen Druck umkehren. Der Umkehrpunkt ist von Semenoff im Falle des Wasserstoffknallgases besprochen worden[1]. Hier könnte es wohl auch sein, dass ein Maximum in der Kurve III schon bei etwa 270° C erreicht worden ist. Bei Gesamtdrucken oberhalb von ungefähr 1000 mm waren die Explosionen viel heftiger als man erwartet hätte, und trugen den Charakter einer Verpuffung. Ob im allgemeinen der Charakter der Entflammung beim Überschreiten des Maximums wirklich sich ändert, möchten wir aber nicht behaupten.

Die Änderung der Entzündungsfähigkeit von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen mit Gefässgrösse und Totaldruck bietet ein sofortiges Verständnis der Versuche älterer Beobachter, die streuende Resultate erhalten haben[2]. In unseren Versuchen, wie auch in den früheren von Thompson[3], war die Trägheit der Verbrennung ausserhalb des Druckgebiets der Explosion sehr ausgeprägt. Hier waren die Induktionszeiten meistens kleiner, als in den früheren Versuchen; es könnte wohl sein, dass diese Veränderlichkeit von Verunreinigungen in dem Schwefelkohlenstoff veranlasst wird. Bei Abwesenheit einer Induktionszeit, d. h. wenn bei Einleitung des Sauerstoffs in das mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Gefäss Explosion sofort eintritt, wurde eine etwas niedrigere „Minimum"-Zündungstemperatur gefunden als durch die andere Methode. Dieses liegt vermutlich daran, dass die Adsorptionsgleichgewichte hier etwas anders sind und die Erzeugung der Ketten irgendwie anders vor sich geht.

[1] Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930.
[2] Siehe Bone und Townsend, Flame and Combustion in Gases, Kap. 33.
[3] Thompson, Naturw. **18**, 531. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 280. 1930.

Die Fortpflanzung der Ketten wird offenbar durch Sauerstoffüberschuss begünstigt und von Schwefelkohlenstoff selbst etwas gehemmt. Die niedrigste Entflammungstemperatur eines $1\,CS_2:3\,O_2$-Gemisches liegt bei jedem Druck höher, als jene eines $1\,CS_2:6\,O_2$-Gemisches. Dieses Verhalten ist in den Kurven IV und V der Fig. 1 dargestellt, welche aus folgenden Daten stammen.

Rohr-Typus	Temperatur	Volumenverhältnis immer $1\,CS_2:6\,O_2$	
		Untere Grenze mm	Obere Grenze mm
B	123	—	200
	142	—	382
	150	—	630
	170	—	720
	195	—	>1100
A	106	81	100
	117	—	221
	131	—	382

Aus der auftretenden Volumenänderung bei der Verbrennung ist glaubhaft, dass in beiden Fällen dieselbe Reaktion stattfindet. Einige Messungen mit $1\,CS_2:1\,O_2$-Gemischen sind mit dem Nachteil verbunden, dass bei diesem Mischungsverhältnis eine grosse Menge Schwefel abgeschieden wird und die Reaktion verläuft nicht wie bei Sauerstoffüberschuss. Auf jeden Fall zünden im allgemeinen $1\,CS_2:1\,O_2$-Gemische, selbst in den weitesten Gefässen, die wir verwendet haben, nicht unterhalb von etwa 180° bis 190° C, und man muss annehmen, dass die kettenfortpflanzenden Prozesse bei diesem Mischungsverhältnis verhindert sind.

Z. B. explodiert ein Gemisch aus 50 mm CS_2 und 250 mm O_2 bei 190° C nach einigen Sekunden oder Minuten, während das Gemisch von 150 mm CS_2 mit 250 mm O_2 bei dieser Temperatur selbst nach 1 Stunde nicht zündet. Diese begünstigende Wirkung des Sauerstoffs für die Kettenausbreiterung und die Hemmung durch Schwefelkohlenstoff selbst bedarf einer näheren Überlegung, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen.

Eine solche hemmende Wirkung der zu oxydierenden Verbindung ist in der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs vor kurzem gefunden worden[1]). Hier wurde nämlich festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit etwa der zweiten Potenz der Sauerstoffkonzen-

[1]) Thompson und Kelland, J. chem. Soc. London **1931**, 1809.

tration steigt, während sie umgekehrt proportional einer kleinen positiven Potenz der Schwefelwasserstoffkonzentration verläuft; d. h. die Ketten werden vom Schwefelwasserstoff selbst abgebrochen. Bei Stickstoffzusatz wird die Schwefelwasserstoffverbrennung verlangsamt, und bei grösseren Mengen des Diluens wird die Explosion unvollständig. Dagegen muss betont werden, dass jene Substanzen, die als „chemische" Inhibitoren gelten, als Kettenbrecher viel erfolgreicher als die inerten Gase wirken. Z. B. rufen kleine Mengen des Broms und des Äthylens eine merkliche Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor[1]). Es liegt nahe anzunehmen, wie BÄCKSTRÖM[2]) unter anderen gezeigt hat, dass die vortreffliche Wirkung solcher Substanzen auf einer chemischen Reaktion mit den aktiven Produkten, d. h. mit den Kettenträgern beruht. Letztere könnten wohl freie Atome oder Radikale sein; im Falle des Schwefelkohlenstoffs wird aber später eine andere und offenbar wahrscheinlichere Möglichkeit vorgeschlagen.

Der hemmende Einfluss des Stickstoffs, des Broms und des Äthylens auf die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff ist auch studiert worden. Hier aber muss man den Effekt an beiden Grenzen untersuchen, denn die diese Grenzen bestimmenden Prozesse dürften a priori prinzipiell zu unterscheiden sein. Es zeigt sich, dass Äthylen-, Brom- bzw. Stickstoffzusatz eine Erhöhung der unteren Druckgrenze der Explosion verursacht. Mit Äthylen kann der Einfluss sehr bedeutend werden, indem die Entflammungstemperatur viel höher liegt. Stickstoff ist am allerwenigsten wirksam.

Von den inerten Gasen wird die obere Druckgrenze vielleicht kaum beeinflusst, bis die Konzentration derselben sehr gross wird. Mit Äthylen und vermutlich leichter adsorbierbaren Gasen wird der Effekt ausgeprägter, und zwar in dem Sinne, dass die Zumischung des fremden Gases die Mengen von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff herabsetzt, welche für die Hemmung der Explosion nötig sind. Dafür wird eine Erklärung in der Diskussion vorgeschlagen.

Um den Reaktionsmechanismus näher kennen zu lernen, haben wir auch die photochemische Reaktion des Sauerstoffs mit Schwefelkohlenstoff studiert, indem wir Gemische der Substanzen bei verschiedenen Drucken und bei Temperaturen zwischen 20° bis 130° C in Quarzgefässen mit ultraviolettem Licht bestrahlten. Von BER-

[1]) N. S. KELLAND, unveröffentlichte Beobachtungen. [2]) BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. **49**, 714. 1927. Trans. Farad. Soc. **24**, 601. 1928.

THELOT[1]) ist dieser Prozess untersucht worden. Nach Bestrahlung solcher Gemische während Tage und oft Monate hat er eine teilweise, in manchen Fällen jedoch kaum merkliche Reaktion beobachtet. Zu unserer Überraschung führten unsere Versuche nach sorgfältiger Wiederholung zu keiner photochemischen Reaktion; weder eine langsame Verbrennung, noch eine Verschiebung der Explosionsgrenzen wurde beobachtet. Wir haben nämlich geglaubt, dass entweder die vom Schwefelkohlenstoff durch Lichtabsorption in der Gegend der Prädissoziationsgrenze abgespaltenen Schwefelatome oder die CS-Radikale mit Sauerstoff reagieren würden. Dies ist aber offenbar nicht der Fall. Um die Reaktionsträgheit zu erklären, kann man verschiedene Hypothesen machen. Dass die Strahlung nicht adsorbiert wird, halten wir für unmöglich, weil in der Tat Schwefel allmählich sich abscheidet. Es bleiben zwei andere Möglichkeiten: entweder die S-Atome bzw. CS-Radikale reagieren nicht mit Sauerstoffmolekülen oder die Ketten werden auf irgendwelche Weise schnell abgebrochen. Wenn letzteres der Fall wäre, so hätte man auf jeden Fall eine winzige Reaktion messen können sollen. Daher muss man wohl glauben, dass S-Atome nicht mit Sauerstoffmolekülen reagieren. Merkwürdig, wie dieser Schluss erscheinen mag, steht er nicht im Widerspruch mit anderen Entdeckungen der letzten Zeit, z. B. reagieren O-Atome mit H_2 ebenfalls schwer[2]). Die Hypothese muss aber durch Versuche geprüft werden, in welchen durch Lichtabsorption zersetzter Schwefeldampf mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird.

Den Versuchen von FARKAS, HABER und HARTECK[3]) folgend, in welchen Wasserstoffknallgas durch hinzugefügte O-Atome zur Vereinigung gebracht wurde, haben wir Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemische, die kleine Mengen Stickstoffperoxyd enthielten, bestrahlt. Weder thermisch noch photochemisch übte das Stickstoffperoxyd eine Wirkung aus. Nun ist von HARTECK und KOPSCH[2]) gefunden worden, dass Schwefelkohlenstoff von O-Atomen angegriffen wird. Deshalb müssen wir hier vermuten, dass die Zahl der durch O-Atome erzeugten Kettenglieder zu klein ist, um die Desaktivierung durch CS_2 selbst oder etwa durch Stickstoffperoxyd zu überwinden.

---

[1]) BERTHELOT, C. r. **126**, 1060. 1898. [2]) KOPSCH und HARTECK, Naturw. **17**, 727. 1929. Z. Elektrochem. **36**, 714. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 327. 1931. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **13**, 155. 1931. [3]) FARKAS, HABER und HARTECK, Naturw. **18**, 266, 443. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 711. 1930.

Diskussion.

Von GILL, MARDLES und TETT[1]) ist die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff vor einiger Zeit studiert worden. Sie haben die hemmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs selbst und auch anderer Verbindungen untersucht und als Kettenträger eine peroxydartige Verbindung $CS_2:O_2$ angenommen, welche beim Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff zersetzt wird und zwar nach einer Gleichung

$$CS_2:O_2+CS_2=CS_2+CS+SO_2,$$

so dass auf diese Weise der Schwefelkohlenstoff selbst stark inhibitorisch wirken könnte. Nach ihnen ist der Einfluss anderer „antiknock" Substanzen ebenso chemisch zu erklären.

Im Falle der Explosion des Wasserstoffknallgases bei niedrigen Drucken wurde ursprünglich die fundamentale Bildung des Wasserstoffsuperoxyds vorgeschlagen. Diese könnte wohl an der Wand stattfinden. Nach BONHOEFFER und HABER sowie auch ALYEA und HABER sollte man eher

$$H_2+O_2=2OH$$

an der Wand annehmen, wodurch die Knallgasvereinigung weiter nach dem Schema von BONHOEFFER und HABER[2]) vor sich gehen könnte Während beide Hypothesen ihre eigenen Schwierigkeiten haben, besitzt doch die erste den Vorteil, die merkwürdige Wirkung des Stickstoffperoxyds auf diese Weise möglicherweise erklären zu können. Tatsächlich glauben wir, durch den Schwefelkohlenstoffall, in welchem wir auch die primäre Entstehung einer Art Peroxyd annehmen möchten, eine Unterstützung der ursprünglichen Idee zu haben.

Wir haben folgende wesentliche Ergebnisse festgestellt. Die Zündung von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen wird von der Anwesenheit einer Wand erleichtert; die untere Druckgrenze wird ein wenig durch Inertgaszusatz aufwärts verschoben, die obere Grenze bleibt dagegen fast unverändert. Die Kettenfortpflanzung wird von Schwefelkohlenstoff verhindert, von Sauerstoff stark begünstigt. Die obere Druckgrenze hängt von der Gefässweite ab, und zwar so, dass in engeren Gefässen der Totaldruck von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff an der Grenze kleiner ist als in grösseren Gefässen. In der Zündung wird neben den Hauptprodukten (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefeldioxyd) etwas CS und Schwefel gebildet.

---

1) GILL, MARDLES und TETT, Trans. Farad. Soc. **24**, 374. 1928. 2) BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.

Der plausible Mechanismus des ganzen Prozesses, obwohl er nur hypothetischen Charakter aufweist, scheint der folgende zu sein. Es bildet sich zunächst die Substanz $CS_2:O_2$. Dies wird vermutlich an der Wand stattfinden. Die $CS_2:O_2$-Verbindung diffundiert in den Gasraum und unter den richtigen Druckverhältnissen werden die zur Zündung führenden, offenbar verzweigenden Ketten erzeugt. Zusammenstösse mit Sauerstoffmolekülen vermögen die Fortpflanzung erfolgreich zu gestalten. Bei einer bestimmten Schwefelkohlenstoffkonzentration werden die Ketten im Gas von dieser Substanz selbst so stark abgebrochen, indem CS_2 chemisch mit den aktiven Zentren reagiert, dass die Explosion nicht zustande kommt. Diese kettenbrechende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs kann aber auch an der Wand sehr leicht stattfinden, und tatsächlich noch leichter, wenn die Wand von dem leicht adsorbierten Schwefelkohlenstoff fast völlig bedeckt wird. Dass inerte Gase die obere Grenze kaum beeinflussen, findet eine einfache Deutung darin, indem die aktive $CS_2:O_2$-Verbindung nur chemisch zersetzt werden kann; auch werden solche inerten Gase verhältnismässig wenig an der Wand adsorbiert. Dass Äthylen und ähnliche Substanzen eine ausgeprägtere Wirkung zeigen, hängt vielleicht auch damit zusammen, dass sie chemisch reaktionsfähiger und auch leichter adsorbierbar sind. Dass Schwefelatome unter den erwähnten Umständen keine Reaktion hervorbringen können, steht nicht im Widerspruch mit unserer Deutung des Reaktionsmechanismus; es ist aber nicht ganz klar, inwieweit die Versuche von Harteck und Kopsch (loc. cit.) über die Reaktion zwischen O-Atome und Schwefelkohlenstoff hier einzuordnen sind. Es ist nämlich zunächst gar nicht sicher, dass die Reaktion, die sie beobachtet haben, von genau derselben Art ist wie die in unserem Falle.

Die Deutung, die wir vorgeschlagen haben, unterscheidet sich nur teilweise von jener, die Alyea vor kurzem gegeben hat (loc. cit.). Nach seiner Ansicht unterschreitet man die obere Druckgrenze, sobald der Schwefelkohlenstoff genügend desorbiert wird. Dies stimmt ja mit unserer Auffassung überein, da bei genügender Desorption, die Desaktivierung durch Schwefelkohlenstoff vermindert wird.

Eine Schwierigkeit, die wir bei dieser Deutung nicht übersehen können, besteht darin, dass die Reaktionsketten offenbar von der Wand ausgehen, während sie auch an der Wand beim Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff sterben. Dabei ist aber zu bemerken, dass die Desaktivierung durch CS_2 in der Gegend der oberen Grenze im

Gasraum auch wesentlich ist. Ob die Wanddesaktivierung eine sekundäre Rolle spielt oder nicht, kann man nicht behaupten.

Anmerkung bei der Korrektur: Vor kurzem ist eine Arbeit von FOWLER und VAIDYA[1]) erschienen, in welcher diese Autoren die Flamme in der Verbrennung sowie auch die Luminescenz in der sogenannten „langsamen Verbrennung" spektroskopisch untersucht haben. Die Banden, die sie beobachtet haben, deuten darauf hin, dass S_2, SO und CS in dem Reaktionsmechanismus eine Rolle spielen, und die Zwischenstufen, welche FOWLER und VAIDYA für möglich halten, stehen mit der unserigen Deutung im Einklang.

In der allerletzten Zeit hat auch MARDLES[2]) neuere Beispiele der Autoxydationstheorie von der Verbrennung diskutiert.

Zusammenfassung.

Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff ist weiter untersucht worden. Es zeigt sich, dass der vor einiger Zeit entdeckte kritische Druckbereich der Explosion bei Änderung von verschiedenen Faktoren ebenfalls sich ändert. In dieser Hinsicht sind Änderungen der Gefässgrösse, des Mischungsverhältnisses der reagierenden Bestandteile sowie auch der Einfluss fremder Gase studiert worden. Äthylen und Brom hemmen die Reaktion. Einige photochemische Versuche werden beschrieben. Es wird ein Reaktionsmechanismus gegeben, in dem eine peroxydartige Verbindung gebildet wird, und in dem weiter die aktiven Zentren der Ketten entweder durch Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff sterben, oder mit Sauerstoff sich weiter fortpflanzen. Die Wand dient als Kettenbrecher, da sie mit adsorbiertem Schwefelkohlenstoff bedeckt ist.

[1]) FOWLER und VAIDYA, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 310. 1931. [2]) MARDLES, Nature **128**, 116. 1931.

Oxford, 7. Juli 1931.

Über die Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel.

Von

A. Farkas.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 31.)

Es wird die katalytische Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel untersucht. Sauerstoff wirkt auf beide stark vergiftend. Beim Nickel kann bei bestimmten Bedingungen eine Hydridbildung nachgewiesen werden. Sowohl die Sauerstoffvergiftung, wie auch die Hydridbildung rufen eine Veränderung des Akkomodationskoeffizienten von Wasserstoff an diesen Metallen hervor. Die Parawasserstoffkatalyse und die Akkomodationseffekte werden einheitlich gedeutet.

Im folgenden sollen Versuche beschrieben werden, welche die Para-Orthowasserstoffumwandlung an Wolfram- und Nickeldrähten zum Gegenstand haben. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Wolfram und Nickel als Katalysator schliessen sich an Beobachtungen am Platin an[1]), die gezeigt haben, dass hier ein jeder Adsorptions- und Desorptionsprozess zur Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Para-Orthowasserstoffkonzentration führt.

Wolfram und Nickel werden einzeln behandelt, und zwar werden zunächst die katalytischen Erscheinungen, dann die Akkomodationseffekte beschrieben.

I. Versuche mit Wolfram.

1. Katalyse.

a) Druck- und Temperaturabhängigkeit.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Untersuchung der Parawasserstoffumwandlung an Platin. [Einzelheiten bezüglich der Parawasserstoffdarstellung, Konzentrationsmessung und Versuchsausführung siehe bei Bonhoeffer und Harteck[2]) und Bonhoeffer und Farkas (loc. cit.).] Als Ausgangsgas wurde meist 47%iger Parawasserstoff verwendet. Das Reaktionsgefäss war bei den ersten Versuchen ein zylindrisches Gefäss von 22 cm Länge und 8 cm

[1]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931.
[2]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929.

Durchmesser. Der 0·1 mm starke Wolframdraht[1]) war axial in dem Gefäss ausgespannt und an zwei eingeschmolzenen Platinhaltern befestigt. Mit diesem Gefäss liessen sich keine reproduzierbaren Resultate erzielen, jedoch wurde festgestellt, dass starkes Ausglühen des Drahtes auf etwa 2400° C aktivierend, ein geringer Sauerstoffzusatz aber vergiftend wirkt. Ferner zeigte sich ein erheblicher Unterschied zwischen der Wärmeabgabe eines im Wasserstoff erhitzten, katalytisch aktiven und eines inaktiven Drahtes; ich werde auf diese Erscheinung weiter unten bei der Beschreibung der Akkomodationseffekte näher eingehen.

Um die Gefässwände bequemer ausheizen zu können und insbesondere um eine Kühlung mit flüssiger Luft zu ermöglichen (und dadurch die Wandreaktion an eventuell verdampftem Wolfram von der Reaktion am Draht selbst zu trennen), wurde bei den weiteren Versuchen als Reaktionsgefäss ein zylindrisches Glasgefäss von 170 mm Länge und 60 mm Durchmesser gewählt. Der Wolframdraht war in diesem Gefäss V-förmig, ähnlich wie in Glühlampen angeordnet und hatte eine Länge von 20 cm. Die hiermit ausgeführten Versuche erwiesen sich bei Kühlung der Gefässwand mit flüssiger Luft als reproduzierbar.

Die Vorbehandlung des Drahtes zum Versuch geschah folgendermassen: Da gezogene Drähte beim Glühen ihren Widerstand verändern[2]), wurde der Draht zunächst im Vakuum etwa $^1/_2$ Stunde auf 2000° C erhitzt. Darauf wurde der Strom abgeschaltet und der kalte Draht einige Zeit mit Luft in Kontakt gelassen. Dann wurde das Reaktionsgefäss unter dauerndem Pumpen 1 Stunde lang auf 360° C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gefässes wurde es in flüssige Luft getaucht und die Durchführung der Versuche begonnen.

Bei 50 mm Wasserstoffdruck zeigt sich von 0° bis 100° C innerhalb 10 bis 20 Minuten eine kaum nachweisbare Umwandlung. Bei 300° C setzt eine schnelle Reaktion ein. Wird nun die Temperatur erniedrigt, so bleibt der Draht noch bei Temperaturen aktiv, bei denen er vorher unwirksam war. In der Tabelle 1 ist der so erhaltene Reaktionsverlauf für 50 mm Druck und 0° bis 300° C zusammengestellt.

[1]) Die zu den Versuchen benötigten Wolframdrähte (gezogene Einkristalldrähte) wurden mir liebenswürdigerweise von der Firma Osram G. m. b. H., Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. [2]) F. Credner, Z. physikal. Ch. 82, 457. 1913.

Tabelle 1.

Temperatur in °C	Reaktionszeit	Parawasserstoff-konzentration
0	0 Min.	47·0
0	1 „	42·6
0	1·5 „	40·8
0	2 „	38·8
0	3 „	36·0
0	4 „	33·3
0	5 „	31·7
0	6 „	30·0
0	8 „	28·5
100	0 „	47·0
100	1 „	33·8
100	1·5 „	30·5
100	2 „	28·3
200	0 „	47·0
200	1 „	29·8
200	2 „	25·1
300	0 Sek.	47·0
300	15 „	35·2
300	30 „	29·6
300	45 „	27·1
300	60 „	26·4

Die Resultate sind gut reproduzierbar, z. B. wurden bei 0° C und 50 mm Druck zwei Versuche im Abstand von 1 Stunde ausgeführt. Ihre Übereinstimmung ist aus der Tabelle 1 ersichtlich: Die Reaktionszeiten 1, 2, 4 und 6 Minuten beziehen sich auf den ersten, die Zeiten 1·5, 3, 5 und 8 Minuten auf den zweiten Versuch.

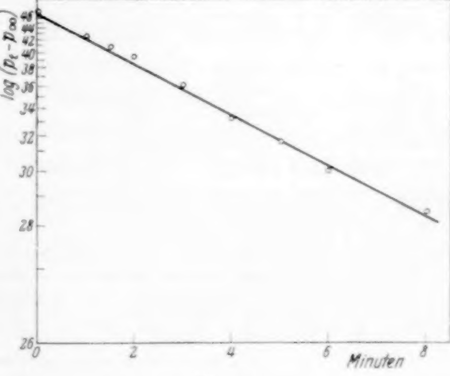


Fig. 1.

Der Zeitverlauf der Reaktion lässt sich durch die Gleichung

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)\, e^{-kt}$$

darstellen, dabei bedeuten p_t, p_0 und p_∞ die Parawasserstoffkonzentration zur Zeit t, $t = 0$ und $t = \infty$. Wird daher $\log (p_t - p_\infty)$ gegen t aufgetragen so ergibt sich eine gerade Linie (siehe Fig. 1). Im folgenden wird zur Charakterisierung der relativen Reaktions-

geschwindigkeit immer die Halbwertszeit angegeben, d. h. die Zeit, in der die Reaktion zur Hälfte vor sich gegangen ist, also die Parawasserstoffkonzentration von 47 auf 36 % gesunken ist. Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit (= Umsatz in Mol pro Sekunde) ist dem Verhältnis Druck/Halbwertszeit proportional.

Die Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit wurde bei 0° C untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Temperatur 0° C.

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
50	180	0·28
100	270	0·37
200	420	0·48
400	510	0·78

Bei einer Steigerung des Druckes auf das 8fache erhöht sich die absolute Reaktionsgeschwindigkeit nur auf das 2·8fache.

Wird der Wolframdraht im Wasserstoff auf höhere Temperaturen, bis zu 1600° C, erhitzt, so tritt eine wesentlich stärkere Aktivierung nicht ein, wohl aber bei einigen Minuten langem Glühen im Vakuum bei 2400 ° C. Nach dieser Behandlung ist die katalytische Aktivität des Wolframdrahtes auf das 10- bis 20fache gestiegen. Die Halbwertszeit beträgt bei 0° C und 50 mm Druck 10 bis 15 Sekunden, und selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft ist noch eine deutliche Umwandlung zu beobachten. (Im letzteren Falle wird natürlich gewöhnlicher Wasserstoff in ein parawasserstoffreicheres Gemisch umgewandelt.) Im Laufe eines Tages tritt eine allmähliche Vergiftung des Drahtes ein, doch lässt sich der aktive Zustand stets durch Erhitzen im Vakuum wieder erhalten und die dazu gehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten

Tabelle 3.

Temperatur in ° C	Halbwertszeit in Sek.	
	I	II
0	8	17
— 25	15	24
— 50	24	48
— 75	59	85
— 100	340	480
— 110	920	—
— 185	etwa 15000	—

lassen sich innerhalb Schwankungen von etwa 100% reproduzieren. In der Tabelle 3 ist die Halbwertszeit bei 50 mm Druck und verschiedenen Temperaturen zusammengestellt (I und II beziehen sich auf zwei Versuchsreihen).

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit (H) wird angenähert durch die ARRHENIUSsche Formel

$$\log H = \frac{Q}{RT} + B$$

wiedergegeben (siehe Fig. 2), dabei bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, B eine Konstante, Q hat den Wert von 3800 cal.

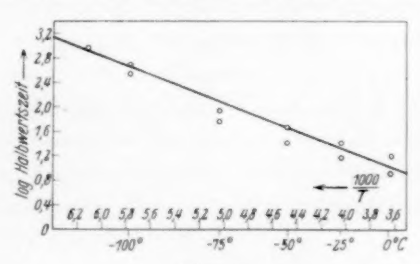


Fig. 2.

Die Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit am hochaktiven Wolframdraht wurde bei 0°, −100° und −110° C untersucht. (Bei der letzten Temperatur ist die Gleichgewichtskonzentration 28% Parawasserstoff, was bei der Bestimmung der Halbwertszeit berücksichtigt wurde.) Die erhaltenen Resultate zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4.

Temperatur in ° C	Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
−110	25	510	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$
−110	50	920	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
−110	100	1630	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$
−110	200	2700	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
−100	25	150	$16{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$
−100	50	240	$20{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
−100	100	510	$19{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
−100	200	720	$27{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
−100	400	1110	$36{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$
0	50	17	$294 \cdot 10^{-2}$
0	100	25	$400 \cdot 10^{-2}$
0	200	30	$666 \cdot 10^{-2}$
0	400	50	$800 \cdot 10^{-2}$

Man erkennt, dass die absolute Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck sich wenig ändert. Bei der 8fachen Druckerhöhung steigt sie bei –110°, –100° und 0° C auf das 1·5-, 1·7- bzw. auf das 2·7fache.

Beim Erhitzen des Drahtes auf 2800° C verdampfen schon merkliche Mengen Wolfram[1]) und schlagen sich auf der inneren Gefässwand nieder. Der so entstandene, noch unsichtbare Metallbelag ist ein guter Katalysator; die Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Ortho-Parawasserstoffkonzentration ist bei –185° C und 50 mm Druck innerhalb 20 Minuten praktisch vollendet.

b) Vergiftung.

Wie schon erwähnt, tritt innerhalb eines Tages eine allmähliche Vergiftung des Drahtes ein. Diese wird durch Spuren von Sauerstoff verursacht, der durch Gasabgabe der Gefässwände in das Reaktionsgefäss gelangt. Dass die so freiwerdenden Gasreste für die Vergiftung eine entscheidende Rolle spielen, geht aus der Tatsache hervor, dass bei Kühlung des Reaktionsgefässes mit flüssiger Luft der Draht leicht durch kurzes Erhitzen auf 2400° C aktiviert werden kann, während dies bei Kühlung mit Aceton-Kohlensäure nicht mehr gelingt. Offenbar ist die Gasabgabe schon bei –80° so stark, dass der Draht dauernd vergiftet wird.

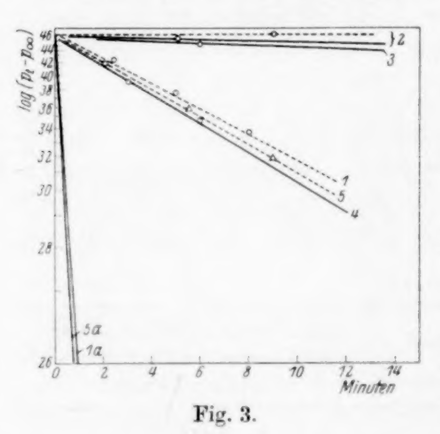


Fig. 3.

Absichtlich zugesetzter Sauerstoff wirkt schon in ganz geringen Mengen stark vergiftend. Das anfangs erwähnte schrittweise Aktivieren lässt sich auch am vergifteten Draht reproduzieren, wie dies aus der graphischen Darstellung (Fig. 3) einiger bei 50 mm Druck ausgeführten Messungen hervorgeht. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Versuche bei –100°, die ausgezogenen auf solche bei 0°. Die Numerierung der Versuchsgeraden gibt die Reihenfolge der Vorbehandlung an: 1. 2 Minuten im Vakuum bei 2400° C ausgeglüht. 2. 100 cm^3 Sauerstoffzusatz von 0·01 mm Druck bei kaltem Draht. 3. 2 Minuten im Vakuum erhitzt auf 360° C. 4. 2 Minuten auf 360° C

[1]) H. A. Jones und J. Langmuir, Gen. Electric. Rev. **30**, 312. 1927.

erhitzt in 40 mm Wasserstoff. 5. 2 Minuten im Vakuum ausgeglüht bei 2400° C. (Die Linien 1a und 5a sind nicht direkt bestimmt, sondern aus den Linien 1 und 5 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion, siehe S. 374, berechnet.) Hiernach wird ein Teil des den Wolfram vergiftenden Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff, der andere nur durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum von der Drahtoberfläche entfernt.

2. Akkomodationseffekte.

Wie bei Platin[1]), so wurden auch bei Wolfram Unterschiede in der Wärmeabgabe eines im Vakuum erhitzten katalytisch aktiven und inaktiven Drahtes beobachtet. Die im erwähnten (S. 371) grösseren Zylinder ausgeführten Messungen sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Wasserbad von 14° C. Es ist bemerkenswert, dass die Wärmeabgabe des inaktiven Drahtes bei tiefen Temperaturen bis zu 15% grösser, bei hohen Temperaturen jedoch um etwa 30% kleiner ist als die des aktiven.

Im kleineren Gefäss bei Kühlung mit flüssiger Luft wurden keine systematischen Messungen vorgenommen. Es zeigte sich aber, ein deutlicher, ausserhalb der Fehlergrenze liegender Effekt (siehe Tabelle 5, in welcher der Effekt bei tiefen Temperaturen dargestellt ist).

Fig. 4.

[1]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, loc. cit.

Tabelle 5. Druck 50 mm. Temperatur der Gefässwand −184° C.

Draht-Temperatur in ° C	Wärmeabgabe in Watt Der Draht ist aktiv	 inaktiv	Differenz in Proz.
0	4·98	5·32	6·8
−85	2·38	2·58	8·4
−100	1·90	1·99	5·3

3. Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Deutung der erhaltenen Resultate gelingt zwanglos mit dem am Platin angenommenen Reaktionsmechanismus. Der Wasserstoff wird atomar am Wolfram adsorbiert, so dass zwischen Ortho- und Parawasserstoff in der adsorbierten Phase nicht mehr unterschieden werden kann. Die gemessene absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist die Desorptionsgeschwindigkeit des adsorbierten Wasserstoffs. Nach den vorliegenden Versuchen ist die Druckabhängigkeit der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit gering und nimmt mit sinkender Temperatur ab. Hieraus kann man schliessen, dass die Wolframoberfläche selbst bei 0° C und 50 mm Druck mit Wasserstoff weitgehend bedeckt ist. Die Vergiftung des Drahtes beruht darauf, dass das sauerstoffbedeckte Wolfram den Wasserstoff nicht mehr zu dissoziieren vermag. Dies geht auch aus der Beobachtung Langmuirs[1]) hervor, dass an sauerstoffvergiftetem Wolfram thermisch kein atomarer Wasserstoff erzeugt werden kann. Die Aktivierung besteht in der Entfernung der Sauerstoffhaut. Da diese aber in zwei getrennten Stufen (siehe S. 372 und 374) sich geht (1. durch Behandlung mit Wasserstoff, 2. durch Glühen im Vakuum auf hohe Temperatur), so kann man folgern, dass der Sauerstoff in zwei verschiedenen Formen an Wolfram gebunden ist. Der eine Sauerstoff-Wolframkomplex ist durch Wasserstoff schon bei niedriger Temperatur (300° C) reduzierbar, die zweite Form ist dagegen nur durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum zu zerstören.

Es sei ausdrücklich betont, dass nach den angeführten Befunden eine reine Wolframoberfläche ein ausgezeichneter Katalysator für die Parawasserstoffumwandlung und daher wohl auch für alle Wasserstoffkatalysen ist. Wird das Wolfram inaktiv gefunden, so beruht dies lediglich auf einer Sauerstoffvergiftung der Oberfläche. Eben in

[1]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **34**, 1310. 1913.

dieser Sauerstoffvergiftung unterscheidet sich die Parawasserstoffkatalyse an Wolfram von der an Platin, bei Platin wirkt Sauerstoff aktivierend.

Zur Deutung der Akkomodationseffekte ist folgendes zu sagen: Der Wärmeaustausch an der Grenzfläche fest | gasförmig erfolgt im allgemeinen teils durch Reflexions-, teils durch Adsorptions- und Wiederverdampfungsprozesse. Die Langsamkeit der Parawasserstoffumwandlung bei tiefen Temperaturen zeigt, dass hier der Wärmeaustausch fast ausschliesslich durch Reflexionsprozesse besorgt wird. Nach den Betrachtungen von BAULE[1]) ist der Wärmeaustausch durch Reflexion um so besser, eine je kleinere Massendifferenz zwischen Gas- und Wandmolekülen besteht. Also ist für die Wärmeübertragung die sauerstoffbedeckte Oberfläche günstiger als die reine Metallfläche. Dies wird auch bei tiefen Temperaturen tatsächlich beobachtet. Bei höheren Temperaturen, wenn die Zahl der sekundlich adsorbierten und desorbierten Moleküle mit der Zahl der auftreffenden vergleichbar wird, liefern auch diese einen Beitrag zum Wärmeaustausch. Beim aktiven Draht ist entsprechend der grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Zahl der Desorptionsprozesse gross, und dadurch erklärt sich die höhere Wärmeabgabe am aktiven gegenüber derjenigen am inaktiven Draht.

II. Versuche mit Nickel.

1. Katalyse.

a) Druck- und Temperaturabhängigkeit.

Die Versuche mit Nickel als Katalysator wurden mit derselben Versuchsanordnung, dem gleichen gekühlten Reaktionsgefäss und nach derselben Versuchsmethode, wie die Messungen an Wolfram ausgeführt.

Die Vorbehandlung des Nickeldrahtes erfolgte in der Weise, dass der frische Draht bei 900° bis 1000° C bis zur Erlangung eines konstanten Widerstands ausgeglüht wurde. Dabei verdampften schon Spuren von Nickel und bildeten an der inneren Gefässwand einen gut katalysierenden Belag wie beim Wolfram (siehe S. 376). Um die Wandreaktion auszuschalten, wurde nun Sauerstoff zugesetzt und dadurch die Wand und gleichzeitig auch der Draht vergiftet. Der Draht konnte dann durch Erhitzen auf 150° im Wasserstoff reduziert und wieder wirksam gemacht werden. Danach wurde mit den Versuchen begonnen (Näheres bezüglich Oxydation und Reduktion siehe weiter unten).

---

[1]) B. BAULE, Ann. Physik **44**, 145. 1914.

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25 mm *Hg* Druck untersucht, Tabelle 6 enthält die Resultate.

Tabelle 6.

Temperatur in °C	Halbwertszeit in Sek.	Temperatur in °C	Halbwertszeit in Sek.
50	1030	100	92
55	900	150	51
60	510	200	31
65	150	250	21
70	77	300	15
75	108	350	13
80	115		

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Halbwertszeit zunächst mit steigender Temperatur stark abnimmt, von 70° an aber weniger temperaturabhängig wird. Stellt man die Temperaturabhängigkeit der

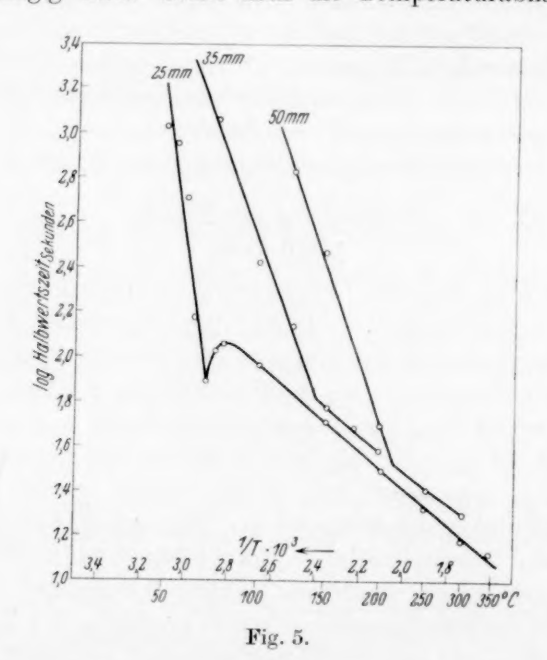


Fig. 5.

Halbwertszeit in Form einer Arrheniusschen Gleichung dar, so lässt die graphische Aufzeichnung dieser Funktion (siehe Fig. 5) einen deutlichen Knick erkennen. Bei wachsendem Druck verschiebt sich dieser Knickpunkt zu höheren Temperaturwerten.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht, die Tabelle 7 und Fig. 6 zeigen die erhaltenen Resultate.

Tabelle 7. Temperatur 150° C.

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
10	35	0·29
15	35	0·43
20	40	0·50
25	46	0·55
30	42	0·71
35	74	0·47
40	106	0·38
45	240	0·19
50	375	0·13
60	432	0·14
80	720	0·11
100	780	0·12
150	787	0·19
200	690	0·29

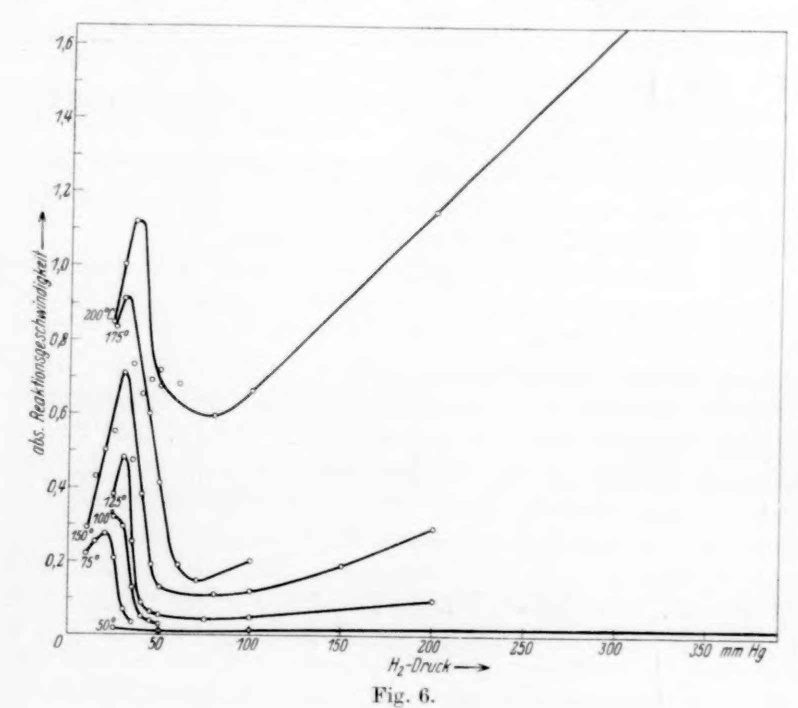


Fig. 6.

Demnach kann man im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskurve drei Gebiete unterscheiden: Im ersten steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck an, im zweiten fällt sie plötzlich ab und im dritten steigt sie bei Druckerhöhung wieder an. Der Anstieg ist im Gebiet 1 und 3 zunächst dem Druck proportional; bei höheren Drucken und niedrigen Temperaturen wird er im Gebiet 3 flacher.

b) Vergiftung.

Wie auf Wolfram, so wirkt der Sauerstoff auch auf Nickel vergiftend. Die Vergiftung, die offenbar auf einer Oxydation beruht, findet schon bei der Temperatur der flüssigen Luft statt[1]). Ein wesentlicher Unterschied gegenüber Wolfram besteht darin, dass die Sauerstoffhaut vom Nickel durch Erhitzen in Wasserstoff leicht entfernt werden kann. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Reduktion nicht allmählich vor sich geht, sondern nach einer kürzeren oder längeren Induktionsperiode verhältnismässig rasch erfolgt. Als Beispiel einer Vergiftung und nachträglicher Reduktion sei hier folgender Versuch angeführt:

Reiner Draht, 75° C, 25 mm Druck. Nach 2 Minuten Reaktionszeit: Parawasserstoffkonzentration 33·5%.

Sauerstoffzusatz, bei 75° C und 25 mm Druck nach 5 Minuten Parawasserstoffkonzentration 46%.

Je 2 Minuten auf 80°, 85°, 90°, 95° 100°, 105° und 110° C erhitzt, keine Reduktion. Bei 120° C 2 Minuten lang keine Veränderung, dann plötzliche Reduktion innerhalb einiger Sekunden.

Diese Induktionszeit ist ganz unregelmässig, wird jedoch bei höheren Temperaturen kleiner, bei 110° bis 120° C ist sie von der Grössenordnung 1 Minute.

Diese Reduktionserscheinung kann in folgender Weise gedeutet werden: Der Wasserstoff hat am oxydierten Nickeldraht einen grösseren Akkomodationskoeffizienten[1]) als am blanken Draht. Die Ursache hierfür ist dieselbe wie bei Wolfram (siehe S. 379). Der mit einer zusammenhängenden Oxydhaut überzogene Nickeldraht zeigt im Wasserstoff eine verhältnismässig gute Wärmeabgabe. Die Reduktion dieser Oxydhaut geht bei einer Temperatur von 100° noch sehr langsam vor sich. Entsteht aber durch Reduktion in der Oxydhaut ein Riss, so wird hier die Nickeloberfläche freigelegt, und es tritt an

[1]) D. R. Hughes und R. C. Bevan, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 101. 1928.

dieser Stelle infolge des kleineren Akkomodationskoeffizienten des Wasserstoffs am blanken Nickel eine lokale Überhitzung auf. Durch diese Temperatursteigerung wird die Reduktion stark beschleunigt und von dem zufällig entstandenen Riss aus wird die ganze Oxydoberfläche abgelöst.

2. Akkomodationseffekte.

Ausser den Unstetigkeiten in der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parawasserstoffumwandlung zeigt auch die Wärmeabgabe des Nickeldrahtes im Wasserstoff eine Anomalie. Die diesbezüglichen Versuche wurden im Reaktionsgefäss bei Kühlung mit flüssiger Luft ausgeführt, indem der Draht in Wasserstoff von verschiedenem Druck auf eine bestimmte Temperatur gebracht und der Energieverbrauch gemessen wurde. Die Resultate der bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ausgeführten Versuche sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Drahttemperatur, auf der Ordinatenachse der Energieverbrauch in Watt aufgetragen. Bei einer bestimmten Temperatur zeigt der Wattverbrauch einen Sprung. Um z. B. den Draht in 10 mm Wasserstoff auf einer Temperatur von 0° C zu halten, braucht man 2·52 Watt, um ihn auf + 10° C zu erhitzen, werden nur 2·38 Watt, also 0·14 Watt weniger benötigt.

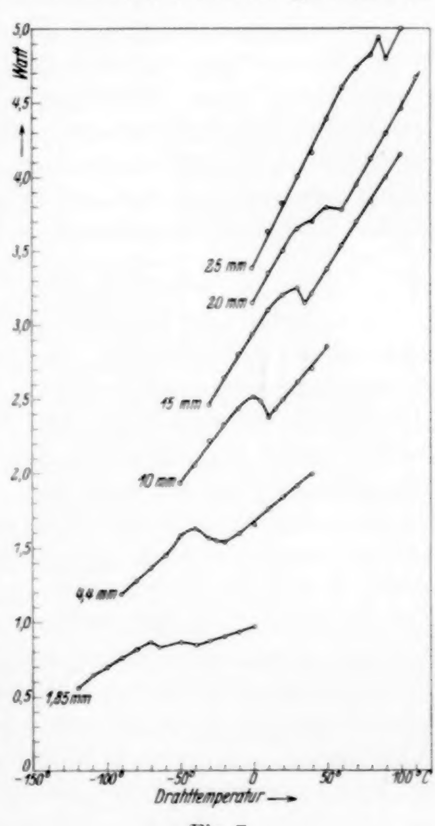


Fig. 7.

Der Knickpunkt im Wattverbrauch verschiebt sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen, oberhalb 25 mm Druck wird er undeutlicher. Unterhalb 2 mm Druck erstreckt sich der Knick über ein weiteres Temperaturgebiet, wahrscheinlich deswegen, weil der dünne Draht infolge der starken Wärmeableitung an den

Enden und der schwächeren Wärmeleitfähigkeit des verdünnten Wasserstoffs keine gleichmässige Temperatur besitzt (Näheres siehe Diskussion).

3. Die Reproduzierbarkeit der Resultate.

Auf einem und demselben Draht liessen sich sämtliche Resultate bezüglich der Katalyse, wie auch der Wärmeabgabe sehr gut reproduzieren. Selbst durch eine Oxydation und nachträgliche Reduktion ändert sich kaum die katalytische Wirksamkeit und die Wärmeübertragung. An einem zweiten Draht liessen sich sowohl die Knickpunkte in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch in der Wärmeabgabe annähernd bei denselben Temperaturen wiederfinden (siehe Fig. 8, Erklärung weiter unten). Allerdings war die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht so ausgeprägt wie beim ersten Draht, doch zeigte sich auch hier qualitativ derselbe Verlauf, insbesondere konnte die starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Druckzunahme nachgewiesen werden.

4. Deutung der Versuchsergebnisse.

Zur Deutung der Resultate bezüglich der Parawasserstoffkatalyse wird der bei den Versuchen an Platin und Wolfram angenommene Mechanismus herangezogen. Die Unstetigkeitsstelle in der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und in der Wärmeabgabe zeigt, dass bei bestimmten Wasserstoffdrucken und Temperaturen aus dem Wasserstoff und dem Nickel eine feste Oberflächenverbindung, ein Nickelhydrid, entsteht[1]). Die Hydridbildung und -zersetzung am Draht geht im Temperaturintervall von $-50°$ bis $+100°$ C in 15 bis 30 Sekunden vor sich. Das Existenzgebiet dieses Nickelhydrids ist durch die in Fig. 8 wiedergegebene Zersetzungsdruckkurve begrenzt. Diese erhält man aus den jeweiligen Druck- und Temperaturkoordinaten der Knickpunkte (dabei ist, wie üblich, der Logarithmus der H_2-Drucke gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen). Die aus katalytischen Versuchen und aus Messungen der Wärmeabgabe erhaltenen Knickpunkte liegen ebenso wie auch die an verschiedenen Drähten bestimmten auf der gleichen Kurve. Im Gebiet links von dieser Kurve besteht die Oberfläche des Drahtes aus

[1]) Aus der Druckunabhängigkeit der H_2-Sorption von Nickel bei 19° C wurde schon von N. NIKITIN (Z. anorg. Ch. **154**, 130. 1926), ferner aus der Konstanz der H_2-Aufnahme eines Nickelkolloids von W. SCHENK und D. WEICHSELFELDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2230. 1926) die Existenz von Nickelhydrid angenommen.

Nickelhydrid, rechts besteht sie aus „blankem" Nickel. Es sei gleich hier erwähnt, dass dieses Hydrid nicht mit dem von DAVISSON und GERMER[1]) und RUPP[2]) durch Elektroneninterferenz nachgewiesenen Hydrid zu identifizieren ist. Dieses ist noch bei 0·001 mm H_2-Druck und Zimmertemperatur beständig und enthält den Wasserstoff im doppelten Gitterabstand in das Nickelgitter eingelagert. Demnach kommt ihm etwa die Formel Ni_8H zu. Das der Zersetzungsdruckkurve (Fig. 8) zugeordnete Hydrid ist bei Zimmertemperatur nur oberhalb 10 mm Wasserstoffdruck beständig und enthält vermutlich mehr Wasserstoff.

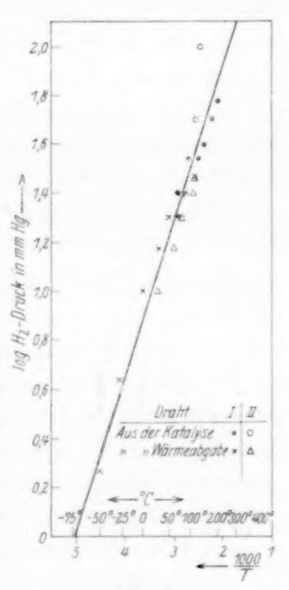


Fig. 8.

Unter Berücksichtigung der Hydridbildung können wir die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Fig. 6) folgendermassen deuten: Bei kleinen Drucken adsorbiert zunächst die blanke Nickeloberfläche (es ist wahrscheinlich, dass sich schon bei sehr kleinen Drucken das Hydrid Ni_8H ausbildet und dann die Rolle des „blanken" Nickels übernimmt). Mit steigendem Druck nimmt die Adsorption zu, folglich steigt auch die pro Sekunde desorbierte Menge, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe S. 382, Gebiet 1). Bei einem bestimmten Druck wird der Sättigungsdruck des Oberflächenhydrids erreicht und es bildet sich nun so lange das Nickelhydrid, bis die ganze Drahtoberfläche überzogen ist. Die hierbei verbrauchte Wasserstoffmenge ist wegen der Kleinheit der Oberfläche sehr gering. Die Katalyse nimmt an dieser Stelle stark ab (Gebiet 2), weil die „blanke" Nickeloberfläche nicht mehr zugänglich ist und die Reaktion an ihr nicht mehr erfolgen kann. Bei weiterer Drucksteigerung beginnt auch die Nickelhydridoberfläche zu adsorbieren, die Umwandlung findet nun am Hydrid statt. Die Zunahme der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Druck im Gebiet 3 zeigt, dass immer wachsende Mengen adsorbiert werden, und dass bei den vorliegenden Versuchsbedingungen das Sättigungsgebiet des Nickelhydrids für die Wasser-

[1]) L. H. GERMER, Z. Physik **54**, 408. 1929. [2]) E. RUPP, Z. Elektrochem. **35**, 537. 1929.

stoffadsorption im allgemeinen nicht erreicht wird. Nur bei den niedrigsten Temperaturen und hohen Drucken ist dies der Fall.

Die sprunghafte Änderung in der Wärmeabgabe des Drahtes lässt sich ohne weiteres durch die Bildung und Zersetzung des Nickelhydrids erklären. Bei tieferen Temperaturen besteht die Drahtoberfläche aus Nickelhydrid, der Wärmeaustausch zwischen Gas und Draht erfolgt dann durch Reflexion der auftreffenden H_2-Moleküle an diesem Hydrid. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich und die Reflexion findet an der Nickeloberfläche selbst statt. Nach ähnlichen Betrachtungen wie im Falle Wolfram-„Oxyd" (siehe S. 379) muss der Wärmeaustausch am Hydrid vollständiger sein als am Nickel.

Die Bildung und Zersetzung des Nickelhydrids sowie der Akkomodationskoeffizient von Wasserstoff am Nickelhydrid soll noch näher untersucht werden.

Nach den vorliegenden Befunden ist zu vermuten, dass die meisten Hydrierungsreaktionen, die bei höheren Wasserstoffdrucken und in Gegenwart von Nickel verlaufen, durch das Nickelhydrid katalysiert werden.

III. Zusammenfassung.

1. Die Ortho-Parawasserstoffumwandlung erfolgt sowohl an Wolfram wie auch an Nickel nach demselben Mechanismus, wie an Platin. Der Wasserstoff wird an diesen Metallen atomar adsorbiert und bei der Desorption in der Zusammensetzung abgegeben, die dem Gleichgewicht bei der jeweiligen Temperatur des Metalls entspricht.

2. Von Platin unterscheidet sich Wolfram und Nickel darin, dass bei den letztgenannten Metallen der Sauerstoff vergiftend wirkt.

3. Bei Nickel tritt bei bestimmten Bedingungen Bildung eines Oberflächenhydrids auf, dessen Wasserstoffzersetzungsdrucke bestimmt werden.

4. Durch die Vergiftung des Wolframs und des Nickels sowie durch die Nickelhydridbildung werden gewisse Akkomodationseffekte hervorgerufen, die durch den angenommenen Reaktionsmechanismus einheitlich erklärt werden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Über Additionsverbindungen der Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin.

(Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. XI[1].)

Von

C. Trogus und **K. Hess.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 31.)

Es wird auf röntgenographischem Wege der Nachweis geführt, dass Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin zu Verbindungen zusammentreten kann. Dabei wird eine einfache Beziehung zwischen den Dimensionen der in das Cellulosegitter eingetretenen Basenmoleküle und den Äquatorialinterferenzen festgestellt.

Bei Versuchen zur Aufklärung der Vorgänge bei der Einwirkung von wässerigen Kupferäthylendiaminlösungen auf Cellulosefasern wurde beobachtet, dass hochkonzentrierte, wässerige Äthylendiaminlösungen das Gitter der Cellulose vollkommen verändern, ohne dass dabei die typischen Kennzeichen der Faserquellung (plastisch-elastischer Zustand, Faserkontraktion, Quellungsfiguren, Desorientierung der Micellarreihen) beobachtet werden. Weiterhin ergab sich, dass ähnliche Erscheinungen bei der Einwirkung von anderen Diaminen, z. B. bei der Einwirkung von Hydrazin und Tetramethylendiamin auftreten.

Die Gitteränderung ist an eine untere Grenzkonzentration gebunden, die z. B. bei Hydrazin zwischen 38 und 42 Gewichtsproz. Hydrazin liegt; ähnliche Werte gelten für Äthylendiamin. Unterhalb dieser Grenzkonzentration wird das Gitter der Cellulose (natürliche Cellulose und Hydratcellulose) nicht verändert. In Fig. 1, 3 und 5 sind die Faseraufnahmen der natürlichen Cellulose (Ramie) nach Durchtränkung mit 64 gewichtsproz. Hydrazin, 77·5 gewichtsproz. Äthylendiamin und reinem Tetramethylendiamin wiedergegeben (in allen Fällen $^{18}/_{20}$° C), in Fig. 2, 4 und 6 die entsprechenden Faseraufnahmen bei Verwendung von Hydratcellulose unter denselben Bedingungen.

---

[1]) X. Mitteilung: Vgl. Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 385. 1931.

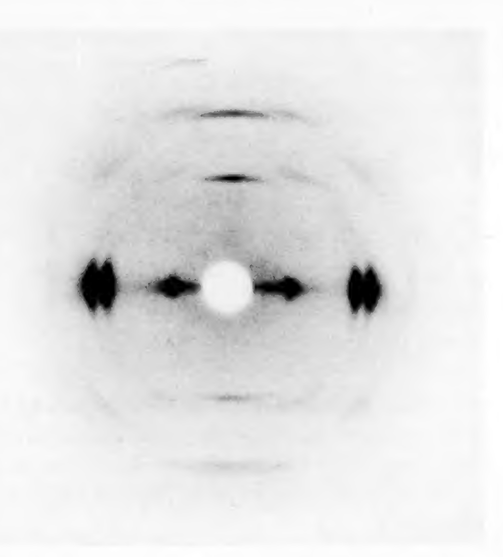


Fig. 1[1]). Röntgenfaserdiagramm von Hydrazincellulose I (aus natürlicher Ramie).

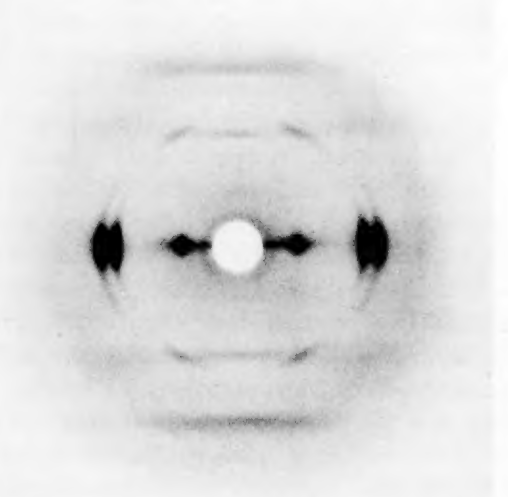


Fig. 2. Röntgenfaserdiagramm von Hydrazincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

[1]) Der Plattenabstand in Fig. 1 bis 6 beträgt 49 mm.

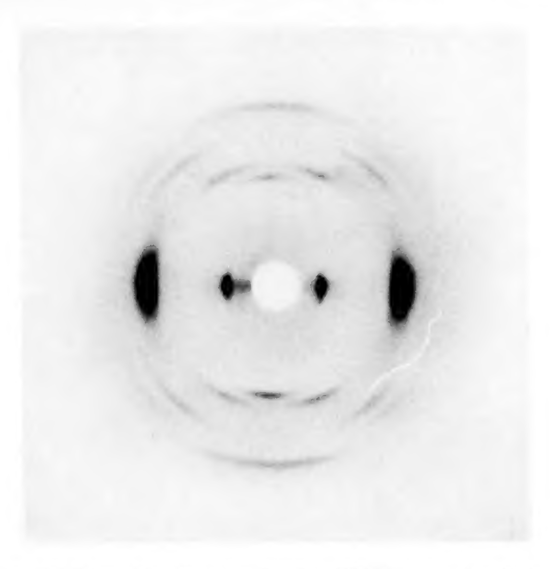


Fig. 3. Röntgenfaserdiagramm von Äthylendiamincellulose I (aus natürlicher Ramie).

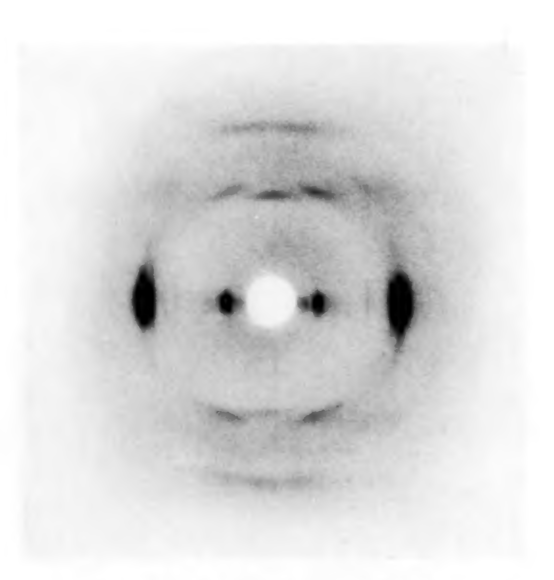


Fig. 4. Röntgenfaserdiagramm von Äthylendiamincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

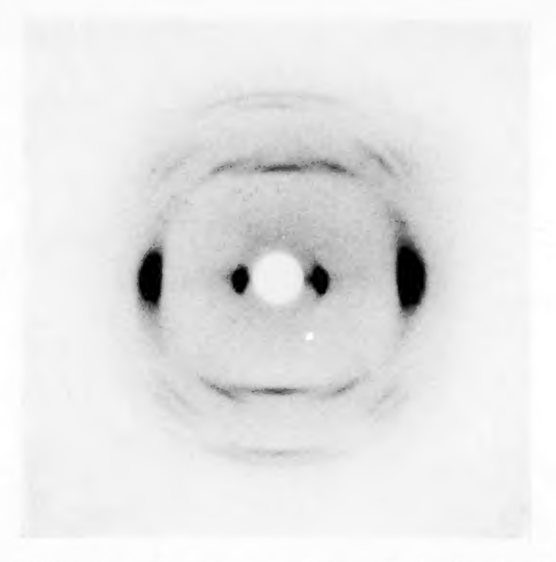


Fig. 5. Röntgenfaserdiagramm von Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Ramie).

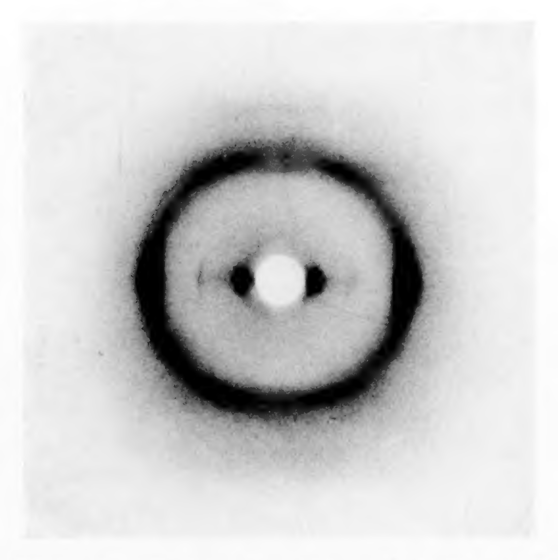


Fig. 6. Röntgenfaserdiagramm von Tetramethylendiamincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

Tabelle 1. Äquatorinterferenzen der Diamincellulosen.

Verbindung	A_0 d in Å	Intensität	A_1 d in Å	Intensität	A_2 d in Å	Intensität	A_3 d in Å	Intensität
Natürliche Cellulose	6·14	m.st.	5·45	m.st.	4·01	s.st.	—	—
Hydratcellulose	7·42	st.	4·59	s.st.	4·23	s.st.	—	—
Hydrazincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	9·76	s.st.	4·77	s.st.	4·28	s.st.	3·86	sch.
Hydrazincellulose II (aus Hydratcellulose)	10·30	s.st.	4·68	s.st.	4·25	s.st.	3·42	sch.
Äthylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	11·86	st.	5·81	sch.	4·94 [1]	st.	4·47	st.
Äthylendiamincellulose II (aus Hydratcellulose)	12·23	st.	4·76	m.st.	4·38	st.	—	—
Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	14·15	s.st.	7·03	sch.	4·76	s.st.	4·42	st.
Tetramethylendiamincellulose II (aus Hydratcellulose)	14·65	s.st.	7·25	sch.	4·56 [2]	s.st.	—	—

Verbindung	A_4 d in Å	Intensität	A_5 d in Å	Intensität
Hydrazincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	3·40	s.sch.	—	—
Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	4·19	sch.	3·76	s.sch.

Tabelle 2. Bestimmung der Faserperiode bei Diamincellulosen (vorläufig).

Substanz	Bezeichnung der Interferenz	Intensität	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
Hydrazincellulose I	II_0	st.	5·21	0·2957	10·42	diatrop
	II_1	sch.	4·36	0·2974	10·36	
	II_2	m.st.	3·44	0·2935	10·50	
	III_0	st.	3·43	0·4495	10·29	diatrop
	III_1	st.	3·29	0·4461	10·38	
	III_2	sch.	2·56	0·4434	10·42	
Hydrazincellulose	I_0	s.sch.	10·25	0·1502	10·25	diatrop (schwer vermessbar)
	I_1	sch.	4·15	0·1484	10·37	
	II_0	st.	5·21	0·2956	10·42	diatrop
	II_1	st.	4·56	0·2848	10·45	
	III_0	st. [1]	3·43	0·4485	10·29	pseudodiatrop?

[1]) Schwer zu trennen. [2]) Möglicherweise Doppelinterferenz.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Substanz	Bezeichnung der Interferenz	Intensität	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
Äthylendiamincellulose I	II_0	st.	5·28	0·2919	10·56	diatrop
	II_1	st.	4·85	0·2948	10·44	
	II_2	m.st.	3·92	0·2924	10·52	
	II_3	sch.	3·55	0·2906	10·60	
	III_0	st.	3·42	0·4492	10·26	pseudodiatrop
	IV_0	sch.	2·62	0·5839	10·48	pseudodiatrop
Äthylendiamincellulose II	II_0	st.	5·26	0·2923	10·52	diatrop
	II_1	st.	4·85	0·2941	10·48	
	III_0	m.st.	3·45	0·4455	10·35	diatrop?
	III_1	sch.	3·26	0·4423	10·42	
Tetramethylendiamincellulose I	II_0	st.	5·24	0·2939	10·48	diatrop
	II_1	m.st.	4·66	0·3002	10·28	
	II_2	sch.	3·84	0·2927	10·52	
	II_3	s.sch.	3·49	0·2956	10·41	
	III_0	st.	3·49	0·4418	10·47	diatrop
	III_1	m.st.	3·29	0·4469	10·33	
Tetramethylendiamincellulose II	II_0	sch.	5·21	0·2956	10·42	diatrop
	II_1	st.	4·55	0·3010	10·27	
	III_0	sch.	3·43	0·4491	10·29	diatrop

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Vermessung der Diagramme zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass die Faserperiode aus allen sechs Diagrammen zu etwa 10·3 Å berechnet werden kann. Doch sind Anzeichen dafür vorhanden, dass dieser Wert nur einen Minimalwert darstellt. Möglicherweise ist die Faserperiode drei- bis viermal so gross.

In Fig. 7 sind in der Verschiebekamera die ausgeblendeten Äquatoren der Diagramme im Vergleich mit natürlicher Ramie und mercerisierter Ramie unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen. Aus diesem Vergleich ergibt sich besonders eindrucksvoll, dass die intensive Interferenz A_0 mit steigender Molekülgrösse des Diamins nach dem Durchstosspunkt zu verschoben wird. Nach Tabelle 1 ist die Verschiebung[1]) annähernd konstant ($2·0 \pm 0·2$ bis $2·4 \pm 0·2$ Å). Die

[1]) Berechnet man aus Flüssigkeitsaufnahmen von 64%igem Hydrazin, 78%igem Äthylendiamin und Tetramethylendiamin in üblicher Weise mit Hilfe der Keesomschen Formel die mittleren Molekülabstände (Stewart, Keesom, Katz), so

Grösse der Verschiebung stimmt gut mit der Grösse von zwei Methylengruppen ($-CH_2-CH_2-$) überein (etwa 2 Å), um die sich die Basen voneinander unterscheiden. Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass die Substitutionsrichtung im Cellulosekristallit quer zur Faserachse liegt, und dass die Basen jeweils nur mit einer NH_2-Gruppe an einer und derselben C_6-Gruppe angreifen.

Die Gitteränderung der Cellulose durch Diamine ist als Ausdruck für die Bildung einer Verbindung zwischen Diamin und Cellulose aufzufassen. Da eine zur Kondensation mit den Diaminen befähigte

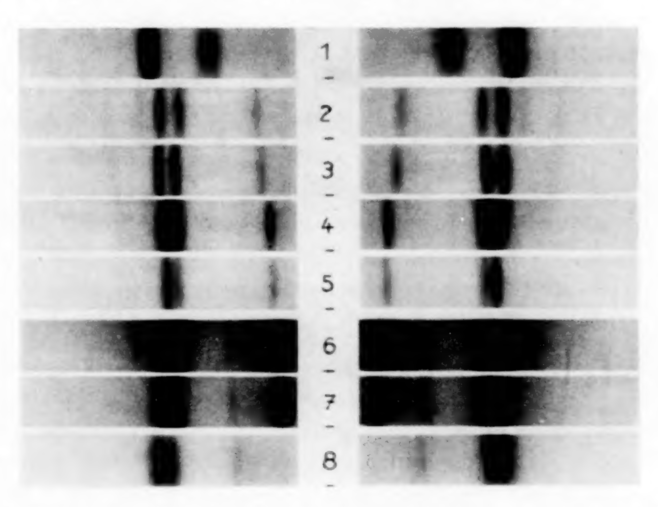


Fig. 7. Vergleich der Äquatorialinterferenzen der Diamincellulosen (Verschiebekamera, Plattenabstand 62·5 mm). 1. Natürliche Ramie. 2. Hydrazincellulose I. 3. Hydrazincellulose II. 4. Äthylendiamincellulose I. 5. Äthylendiamincellulose II. 6. Tetramethylendiamincellulose I. 7. Tetramethylendiamincellulose II. 8. Hydratcellulose.

Gruppe (z. B. CO-Gruppe) in der Cellulose kaum in Frage kommen dürfte, liegt die Annahme nahe, dass es sich in diesen Verbindungen um Molekülverbindungen eines bisher unbekannten Typus handelt.

Versuche zur Ermittlung eines Äquivalenzverhältnisses zwischen Cellulose und Diamin führten noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

ergibt sich, dass die Zunahme dieser Werte [Hydrazin (4·2 Å) Äthylendiamin (5·3 Å) Tetramethylendiamin (5·5 Å)] in keiner Beziehung zu dieser Gittervergrösserung stehen.

Tabelle 3. Bestimmung der Äquivalenz von Cellulose: Hydrazin in Hydrazincellulose in Abhängigkeit von der Konzentration.

Vers. Nr.	% N_2H_4	Mole C_6	Mole N_2H_4	N_2H_4/C_6	Bemerkungen
1	50·62	2·78	3·04	1·09	natürliche Cellulose, Trockenversuch
2	64·08	3·04	2·28	0·75	
3	50·93	3·09	2·73	0·885	
4	63·52	2·40	3·20	1·334	
5	64·08	2·98	4·31	1·45	natürliche Cellulose
6	64·08	3·09	3·70	1·20	
7	64·08	2·875	5·78	2·01	Hydratcellulose
8	64·08	3·09	2·59	0·839	
9	63·52	3·75	5·25	1·40	natürliche Cellulose
10	50·62	3·24	0·86	0·265	
11	41·51	2·94	2·45	0·835	
12	64·08	2·994	3·25	1·07	
13	38·0	3·061	1·064	0·348	
14	45·2	3·01	2·34	0·777	
15	51·2	3·01	1·71	0·567	
16	38·37	2·30	0·965	0·420	
17	64·08	2·88	2·87	0·997	

In Tabelle 3 sind die gefundenen Werte für die Reaktion zwischen Cellulose und Hydrazin zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass je C_6-Gruppe in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration zwischen 0·5 und 1·5 Moleküle Hydrazin aufgenommen werden. Zur Ermittlung der von der Faser chemisch gebundenen Hydrazinmenge wurde die von O. Schwarzkopf[1]) für die Ermittlung der Natronlaugeaufnahme durch Cellulose bei der Bildung von Alkalicellulose vorgeschlagene Methode in entsprechend abgeänderter Form benutzt. Es ist noch nicht gelungen, die Ursache für die im vorliegenden Fall beobachteten Schwankungen der Werte zu beseitigen. Bei Versuchen, das Äquivalenzverhältnis nach der von Vieweg für Natroncellulose angegebenen Differenzmethode zu bestimmen, führte bei Hydrazincellulose zu einer Zusammensetzung von 1·0 bis 1·3 Mole Hydrazin je C_6, und für Äthylendiamincellulose zu einer Zusammensetzung von 0·9 bis 1·4 Mole Äthylendiamin je C_6. Obwohl diese Bestimmungsmethode in quellbaren Systemen mit erheblichen Fehlern behaftet ist, geht aus den Bestimmungen hervor, dass die Äquivalenz in der Nähe von 1 Mol Base : 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ liegt.

[1]) O. Schwarzkopf, Cellulosechemie **12**, 33. 1931.

Die Diaminverbindungen der Cellulose werden bei mehrtägigem Lagern über Phosphorpentoxyd bei 760 mm nicht zerstört. Indessen weisen die Röntgendiagramme der in dieser Weise getrockneten Präparate kleine Veränderungen auf, die noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Beim Behandeln mit Wasser werden die Verbindungen zersetzt, wobei aus den aus natürlicher Cellulose bereiteten Verbindungen natürliche Cellulose, aus den aus Hydratcellulose bereiteten Verbindungen Hydratcellulose regeneriert wird. Es ist daher nicht möglich, ähnlich wie es in anderen Fällen beobachtet worden ist, die beiden Celluloseformen über ihre Verbindungen mit den Diaminen ineinander umzuwandeln.

In der Umsetzung mit Diaminen bestätigt sich erneut die grosse Reaktionsfähigkeit der Cellulose mit Basen. Da Cellulose in ähnlicher Weise auch mit Säuren reagiert (Additionsverbindungen mit Salpetersäure und Überchlorsäure) muss man annehmen, dass in der Cellulose eine Substanz mit sauren und basischen Gruppen vorliegt, die für das Molekül den Charakter eines starken Dipols erwarten lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für finanzielle Unterstützung zu wärmstem Dank verpflichtet.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von ARNOLD WEISSBERGER und RUDOLF SÄNGEWALD:

„Über das elektrische Moment polymorpher Weinsäuredimethylester und über die Existenz racemischer Verbindungen in Lösung"

Z. physikal. Ch. (B) **13**, **383**. 1931, ist folgendes zu berichtigen:

S. 384 Zeile 16 von oben: lies $-9{\cdot}1°$ statt $+9{\cdot}1°$
S. 384 „ 2 „ unten: „ $-8{\cdot}8°$ „ $+8{\cdot}8°$.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.